

計算機の電子部品の腐食評価と腐食抑制 に関する研究

Corrosion Evaluation and Corrosion Control of
Electronic Devices and Components for Computer

2005 年 7 月

早稲田大学大学院理工学研究科
環境資源及材料理工学専攻 環境材料学研究
南谷 林太郎

目 次

第 1 章 緒言	1
1.1 計算機の変遷	1
1.2 計算機の冷却方式	2
1.3 計算機における腐食問題の概要	6
1.4 従来の研究	7
1.5 本研究の目的	9
1.6 論文の構成	10
1.7 参考文献	11
第 2 章 銅製水冷ジャケットの腐食評価と腐食抑制技術	14
2.1 序論	14
2.2 間接水冷計算機の冷却系の構成	14
2.3 水冷ジャケットの腐食評価	15
2.4 水冷ジャケットの腐食抑制技術	29
2.5 まとめ	41
2.6 参考文献	42
第 3 章 銅配線及びポリイミド絶縁膜の腐食評価と腐食抑制技術	44
3.1 序論	44
3.2 フッ素系不活性冷媒について	45
3.3 フッ素系不活性冷媒中での水分，酸素の挙動	51
3.4 フッ素系不活性冷媒中での銅の腐食評価	56
3.5 フッ素系不活性冷媒中でのポリイミドの劣化評価	62
3.6 銅及びポリイミドの腐食抑制技術	72
3.7 まとめ	74
3.8 参考文献	74
第 4 章 電気接点部品の腐食評価と腐食抑制技術	76
4.1 序論	76
4.2 混合ガス腐食試験の概要	77
4.3 計算機室の設置環境	79

4.4	電気接点部品の腐食評価	80
4.5	密封構造部品の透湿性評価	89
4.6	混合ガス腐食試験の適正試験条件の提案	95
4.7	まとめ	96
4.8	参考文献	97
第5章	設置環境の腐食性を評価する腐食センサの開発	98
5.1	序論	98
5.2	腐食センサの原理	98
5.3	試験方法	100
5.4	試験結果	103
5.5	考察	111
5.6	まとめ	112
5.7	参考文献	113
第6章	実業化の歩み	115
6.1	本研究に基づく実業化例	115
6.2	今後の実業化計画	116
第7章	総括	117
7.1	序論	117
7.2	銅製水冷ジャケットの腐食評価と腐食抑制技術（第2章）	117
7.3	銅配線及びポリイミド絶縁膜の腐食評価と腐食抑制技術（第3章）	118
7.4	電気接点部品の腐食評価と腐食試験条件の適正化（第4章）	118
7.5	設置環境の腐食性を評価する腐食センサの開発（第5章）	119
7.6	実業化の歩み（第6章）	119
研究業績		120
	本研究に関連した業績	120
	その他の業績	121
謝辞		123

第1章 緒 言

1.1 計算機の変遷

計算機は、情報化社会の進展に伴い社会の中核として重要な役割を担っている。大型計算機やサーバは安全で強固な中核システムとして基幹業務の大規模計算に、また PC (Personal Computer) も各種用途に合わせた小規模計算に、利用されている。いずれの計算機でも高速化と高信頼性が要求されている。

計算機の処理速度は、搭載される LSI (Large Scale Integrated Circuit) チップの演算回路におけるスイッチング速度に依存する。スイッチングに要する電気エネルギー(消費電力)は、大半が熱エネルギー(発熱量)に変換される。したがって、LSI チップの高速化のために演算回路のスイッチング速度を上げること、すなわち単位時間あたりスイッチング回数を増やすことは、LSI チップの発熱量の増大につながる。大型計算機、サーバ、PC に搭載される LSI チップの発熱量の推移を図 1-1¹⁾に、また LSI チップの冷却方式の変遷を表 1-1 に示す。1990 年代までの大型計算機では、当時最高速の ECL (Emitter Coupled Logic) LSI チップが搭載されていた。ECL LSI チップは、論理状態にかかわらず負荷駆動能力を保持する電流を必要とするため、他回路方式の CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) 回路 LSI チップに比べて、消費電力(発熱量)が大きな値となった。このため、発熱量 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の ECL LSI チップを搭載した大型計算機

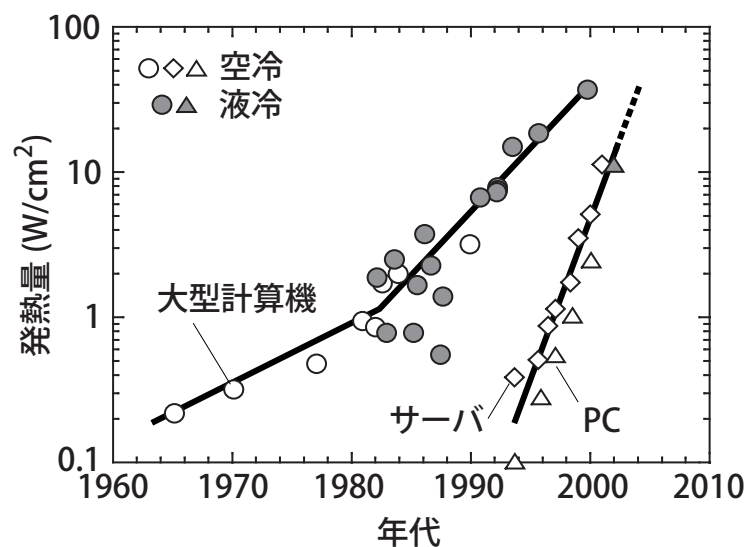


図1-1 計算機に搭載されるLSIチップの発熱量の推移¹⁾

表1-1 計算機に搭載されたLSIチップの冷却方式の変遷

機種	設置環境	ECL LSI チップ (1990 年代まで)	CMOS 回路 LSI チップ (1990 年代～ 2005 年現在)
大型	計算機室	<div> <div>空冷</div> <div>高速化</div> <div>直接液冷</div> <div>間接水冷</div> </div>	<div> <div>低コスト (低発熱)</div> <div>空冷</div> <div>高速化</div> <div>間接水冷</div> </div>
サーバ PC	事務所		<div> <div>空冷</div> <div>静音化 高速化</div> <div>間接水冷</div> </div>

間接水冷 は予定

では、LSI チップの冷却方式として従来の空冷方式に代わり液冷方式が採用された。液冷方式は、後述する間接水冷と直接液冷に大別される。

その後の大型計算機では、高集積化，低消費電力（低発熱）化，低コスト化が可能な CMOS 回路 LSI チップが搭載された。この低発熱 LSI チップの採用及び冷却技術の革新により，大型計算機に搭載される LSI チップの冷却方式は空冷方式が再び主流となった。一方で CMOS 回路 LSI チップを搭載したサーバや PC は，大型計算機と同様に LSI チップの高速化に伴い発熱量が急激に増加したため，LSI チップの高性能空冷技術と並行して液冷技術の開発が進められた。2002 年には，間接水冷方式を採用したノート PC が世界で初めて製品化された²⁾。今後，大型計算機，サーバ，PC では，LSI チップの高速化に伴い益々高発熱の LSI チップを搭載するため，冷却能力の高い液冷方式を採用することが予想される。

1.2 計算機の冷却方式

LSI チップは，シリコン，金属，セラミック，樹脂など異種材料で構成されている。LSI チップの温度上昇は，異種材料界面の腐食や拡散などの化学的劣化を発生させるため，LSI チップの機能損傷や誤動作の原因となる。電子部品の不良発生に及ぼす温度の影響を図 1-2³⁾ に示す。不良発生率は，化学的劣化の反応速度が熱活性化過程で律速されるため，アレニウス則に従い，10℃の温度上昇で約 2 倍に増大する。そこで LSI チッ

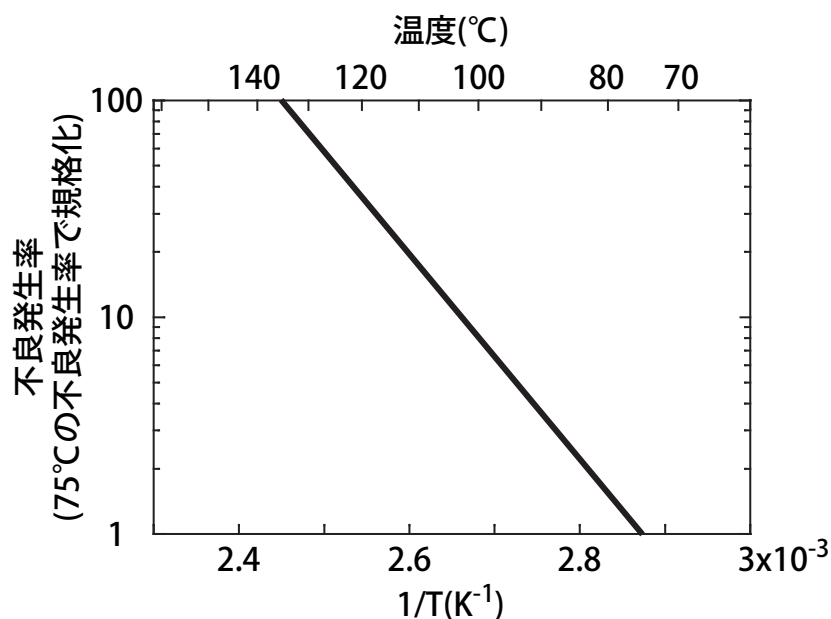


図1-2 電子部品の不良発生に及ぼす温度の影響³⁾

プの使用上限温度は通常 80 ～ 90℃に設定されており，LSI チップを使用上限温度以下に冷却することが要求されている。

次に LSI チップの冷却設計について説明する（図 1-3）。LSI チップで発生した熱は，放熱フィンを通して冷却媒体（水，不活性冷媒，空気）により輸送される。図中で， T_j は LSI チップの温度， T_b は放熱フィンの温度， T_a は冷却媒体の温度，また R_c は LSI チップー放熱フィン間の熱抵抗， R_h は放熱フィンー冷却媒体間の熱抵抗である。LSI チップからの放熱量（熱輸送量） Q は，式 (1-1) で表される。

$$Q(W) = [\text{温度差 } \Delta T (=T_j - T_a)(^{\circ}\text{C})] / [\text{熱抵抗 } (R_c + R_h)(^{\circ}\text{C} / \text{W})] \quad (1-1)$$

したがって高発熱 LSI を冷却するためには，熱抵抗 ($R_c + R_h$) を低減させること，また冷却媒体の温度 T_a を下げて LSI チップの温度 T_j との温度差 ΔT を大きく設定すること，

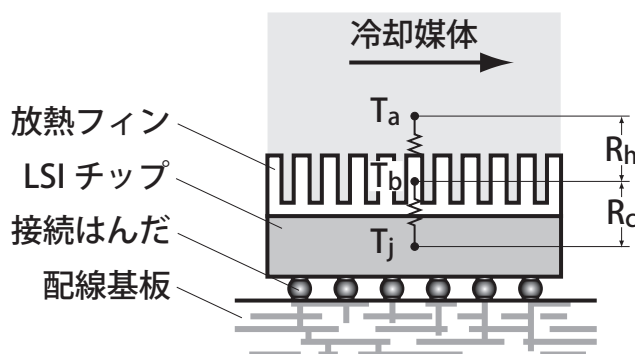


図 1-3 LSI チップ冷却の説明図

により熱輸送量を増大させる必要がある。熱抵抗 R_c は、熱伝導性に優れた材料や構造を採用すること、熱抵抗 R_h は熱伝達性に優れた冷却媒体や構造を採用すること、により低減される。

計算機に搭載される LSI チップの冷却方式は、使用する冷却媒体（水、不活性冷媒、空気）により、間接水冷方式、直接液冷方式、空冷方式に分類される。各種冷却方式の冷却能力の比較例を図 1-4¹⁾ に示す。以下、これらの冷却方式について述べる。

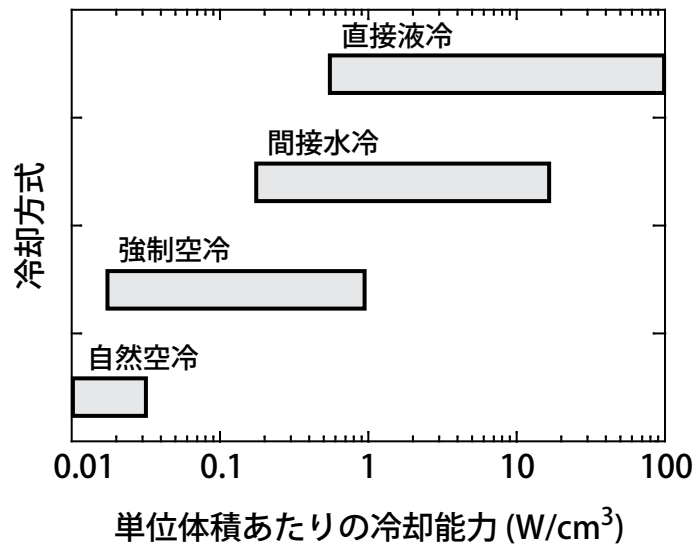


図1-4 各種冷却方式の冷却能力の比較例¹⁾

(1) 間接水冷方式

間接水冷方式を採用した計算機の構成例を図 1-5 に示す。冷却媒体である水は電気伝導性があるため、LSI チップはそれに接触させた水冷ジャケット（流路内部に複数のフィン）を有する平板型熱交換器により間接的に冷却される。タンクに貯えられた冷却水は、ポンプで加圧されて水冷ジャケットに送られ、水冷ジャケットを介して LSI チップの熱を吸収した後、ラジエータで冷却されて再びタンクに戻る。間接水冷計算機は、水冷ジャケットを空冷フィンに置き換えることにより空冷計算機と実装構造を共通化できる。

(2) 直接液冷方式

直接液冷方式を採用した計算機の構成例を図 1-6 に示す⁴⁾。冷却媒体として電気絶縁性がある不活性冷媒を使用するため、LSI チップは不活性冷媒中で直接冷却できる。このため、同じ液冷方式の間接水冷に比べて熱抵抗 R_c （式 (1-1) に示した）は低い値となる。タンクに貯えられた不活性冷媒は、ポンプで加圧されて LSI チップを搭載した LSI モジュール群に送られ、直接 LSI チップの熱を吸収した後にタンクに戻る。なお一部の

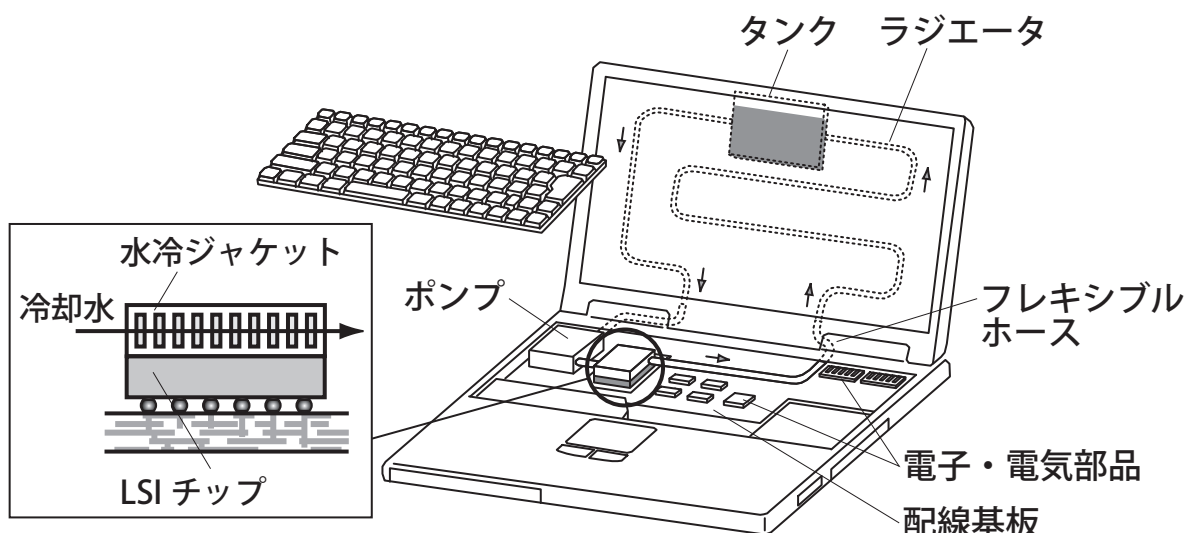


図 1-5 間接水冷計算機の構成例

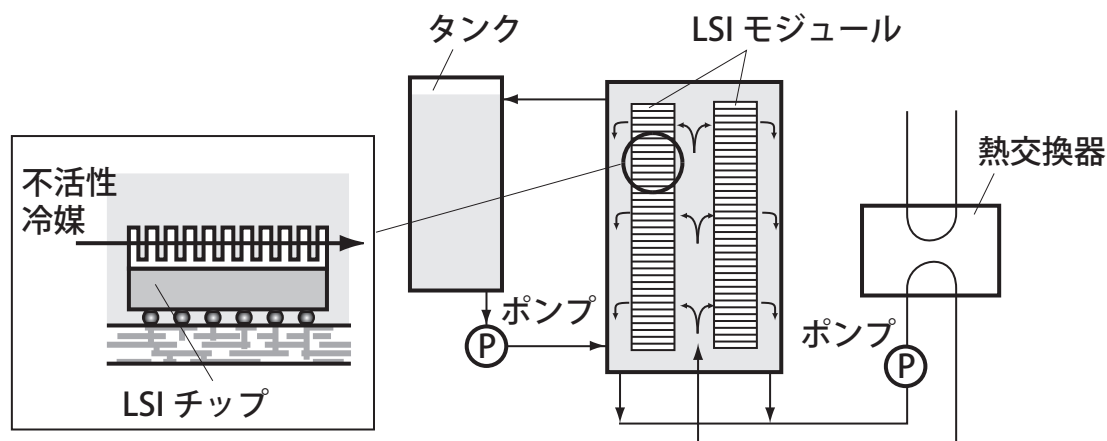


図 1-6 直接液冷計算機の構成例⁴⁾

不活性冷媒はラジエータで冷却される．高発熱の LSI に対しては，不活性冷媒の沸騰潜熱を利用した沸騰冷却方式（ R_h の低減）が提案されている⁵⁾．

(3) 空冷方式

空冷方式を採用した計算機の構成例を図 1-7 に示す．計算機の周囲環境からファンにより吸い込まれた空気は，放熱フィンを通じて LSI チップの熱を吸収した後に，計算機の外に排出される．空冷方式は，液冷方式に比べて構造が簡単であり，低コスト化を図ることができる．ただし，水や不活性冷媒に比べて空気の熱伝達率が低いため，空冷方式の冷却性能は液冷方式に劣る．

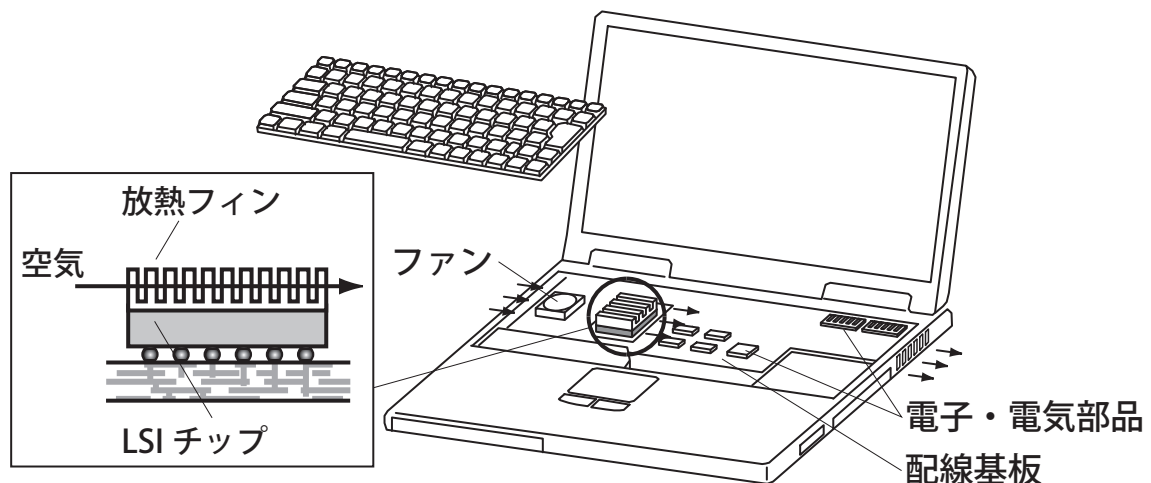


図 1-7 空冷計算機の構成例

1.3 計算機における腐食問題の概要

1.3.1 間接水冷計算機

間接水冷計算機において冷却性能を向上させるためには、冷却水の流速を上げて銅製水冷ジャケット流路面での熱伝達を促進させる方法が有効である。銅系の材料を流速 1.3m/s 以上の清浄な海水環境で使用した場合、銅の腐食皮膜がはく離して母材が露出するために腐食が進行するエロージョン・コロージョンが発生する⁶⁾。水冷ジャケット付近での漏水は、LSI チップや配線基板の電極間の短絡を引き起こして計算機に重大な損傷を与える恐れがある。したがって水冷ジャケットに対して耐食性を改善する必要がある。腐食性が弱い環境においてエロージョン・コロージョンが発生する限界流速は、清浄な海水環境における限界流速よりも高流速側にシフトすることが予想される。高流速環境で耐食性があると予想される純水やインヒビタを添加した純水環境における銅製水冷ジャケットの耐用年数（10 年）後の腐食量を予測し、水冷ジャケットの耐食性を長期にわたり確保できる冷却水の水質管理方法を確立することが課題である。

1.3.2 直接液冷計算機

直接液冷計算機では、LSI チップや配線基板を直接不活性冷媒に浸せきする。LSI チップや配線基板の銅配線の腐食またはポリイミド絶縁膜の劣化は、電気特性の低下につながり、それに伴い計算機の機能が低下する恐れがある。不活性冷媒は、計算機冷却での使用実績が少ないため、接液材料の腐食や劣化挙動について十分に解明されていない。したがって不活性冷媒中での銅の腐食挙動やポリイミドの劣化挙動を解明し、腐食や劣化を長期にわたり抑制できる冷媒の液質管理方法を確立することが課題である。

1.3.3 空冷計算機

空冷計算機では、LSI チップや配線基板に加え、全ての電子・電気部品は周囲の大気環境に曝されている。腐食性の強い環境に設置された計算機では電子・電気部品の腐食が懸念される。

高い信頼性が要求される大型計算機または一部のサーバは、空調やフィルタを設置して環境を制御した計算機室に設置されている。さらに特注品や検査工程を増やした部品を採用して、電子・電気部品の品質に裕度を持たせている。電子・電気部品のうち腐食損傷を受け易い電気接点部品は、混合ガス腐食試験により長期耐食性が保障されている。現行の混合ガス腐食試験の試験条件は、上記の特注品や検査工程を増やした部品を対象に設定されている。したがって、電気接点部品の過剰品質の一因である混合ガス腐食試験の試験条件を見直すことが課題である。また電気接点部品の腐食損傷を評価するにあたり、ばらつきの大きいデータを評価する方法を確立することが課題である。

一方、大多数のサーバや PC が設置される事務所環境では、計算機室のように空調やフィルタにより環境が制御されていないため、環境の腐食性は大きくばらつく。電子装置が設置されている屋内環境の腐食性は、場所により三桁以上も異なることが報告されている⁷⁾。腐食性の強い環境に設置した計算機では電子・電気部品の腐食が懸念される。したがって、腐食性の強い環境に設置した計算機では金属の腐食量を定量化するための測定技術を確立することが課題である。

1.4 従来の研究

計算機における腐食問題に関連した従来の研究について以下に述べる。

(1) 間接水冷計算機

間接水冷計算機は、1982 年に IBM 3081 で実用化された⁸⁾。その後、各メーカーで間接水冷計算機が開発された⁹⁾⁻¹²⁾。本研究で対象とした高流速の純水環境中における銅の腐食を検討した事例としては、水冷発電機を対象とした事例が報告された¹³⁾⁻¹⁶⁾。この水冷発電機は、銅製固定子の内部に純水を通してコイルの発熱を冷却する方式を採用しており、いずれの研究でもイオン交換器を用いて冷却水の電気伝導度を管理した環境について検討している。一方インヒビタを添加した水中において銅の腐食を検討した事例では、ベンゾトリアゾール水溶液中でのベリリウム銅の局部腐食はインヒビタ濃度の低下により進行することが報告された¹⁷⁾。

以上の研究は冷却水の電気伝導度及びインヒビタ濃度を管理した環境における銅の腐食挙動を検討したものである。実機で想定される電気伝導度が経時的に増加した高流速

環境について銅の腐食挙動を検討して耐用年数（10 年）後の腐食量を推定した例，また冷却水の水質管理方法を検討した例，は見当たらない。

(2) 直接液冷計算機

直接液冷計算機は，1986 年に CRAY II で実用化された⁴⁾。冷媒としては，C-F 結合を基本構造にもち，熱伝導性，電氣的絶縁性に優れた物質である不活性なパーフルオロカーボンが採用された。パーフルオロカーボンは，その組成により，沸点が 50 ～ 250℃のものまで 10 数種類がある¹⁸⁾。これらは，沸点に応じて各々リキッドバーンインテスト¹⁹⁾，サーマルショックテスト²⁰⁾，はんだリフロー²¹⁾などの装置の加熱冷却媒体として，またサイリスタ²²⁾の冷却媒体として使用実績がある。

フロンなどの塩素を含むフルオロカーボンでは，加水分解時に発生する酸性物質により接液材料の腐食が進行することが報告された²³⁾。一方，パーフルオロカーボンは化学的に安定で分解し難い物質であるため¹⁸⁾，金属の腐食及び有機材料の劣化を評価した例は少ない。数種類のパーフルオロカーボン中に銅及び有機材料を浸せきした実験では，パーフルオロカーボン中の溶存水分及び酸素が原因で腐食が起こること，また有機材料が共存するとパーフルオロカーボンが汚染されること，が指摘された²⁴⁾。しかしパーフルオロカーボンの飽和溶存水分量は，室温で 10mg/L 前後と少なく¹⁸⁾，この微量な水分による腐食メカニズムは十分に解明されていない。

(3) 計算機室に設置されている空冷計算機

計算機室に設置されている空冷計算機では，電気接点部品のための混合ガス腐食試験の試験条件を見直し，電気接点部品のコスト低減を図る必要がある。混合ガス腐食試験は，電気接点部品の大気腐食損傷を加速評価するもので，規格協会及び大型計算機メーカーや部品メーカーから規格が提案されている²⁵⁾⁻³¹⁾。これらの規格の試験条件は，比較的低濃度のガスを採用しているため，大気腐食損傷の加速率が低く評価に時間がかかることが指摘され，同一の混合ガス比率でガス濃度を高くした試験条件が提案された³²⁾。ただし混合ガスの濃度または比率を変更した場合，従来試験との相関が取り難い。

電気接点部品の腐食損傷はその材質や構造によりばらつくため，腐食損傷の測定データを評価する方法として，正規確率や平均ランク法による方法が報告されている^{30), 31)}。この方法では，導通不良の障害が発生すると考えられる腐食損傷が最も大きい箇所を推定するのは難しい。

(4) 事務所に設置されている空冷計算機

腐食性の強い環境に設置した計算機では，金属の腐食量を定量化するための測定技術を確立する必要がある。計算機など電子装置の設置環境の腐食性を評価するために，温

湿度、腐食性ガス、塵埃などの腐食要因を定量化して総合的に評価する方法³³⁾、各腐食要因の複合化された結果として金属の腐食量から評価する方法^{34), 35)}が提案されている。金属の腐食量を評価する方法は、環境を評価する方法に比べて簡便であり、数多く採用されている。金属の腐食量を測定する方法としては、積算測定法及び連続測定法がある。積算測定法ではカソード還元法^{33), 34)}、化学分析法^{36), 37)}により一定期間環境に曝露した金属試験片の平均腐食量を測定し、連続測定法では例えば水晶振動子微量天秤法(Quartz Crystal Microbalance)^{38), 39)}により逐次金属薄膜電極の腐食量を、測定する。積算測定法では腐食量のその場測定が難しく、また連続測定法では高価で特殊な測定系が必要となる。

1.5 本研究の目的

本研究では、信頼性の高い計算機を設計するための基礎技術となる、以下の課題を明らかにすることを目的とする。

(1) 銅製水冷ジャケットの腐食評価と腐食抑制技術

腐食性が弱い純水やインヒビタを添加した純水の高流速環境における水冷ジャケットの耐用年数(10年)後の腐食量を予測すると共に、腐食抑制のための冷却水の水質管理方法を確立する。これにより、高流速環境での銅製水冷ジャケットの腐食を長期にわたり抑制できる間接水冷計算機の冷却システムを実現する。

(2) 銅配線及びポリイミド絶縁膜の腐食評価と腐食抑制技術

不活性冷媒中での銅(配線材料)の腐食挙動やポリイミド(絶縁膜材料)の劣化挙動を解明し、腐食や劣化を抑制するための不活性冷媒の液質管理方法を確立する。これにより、銅配線の腐食やポリイミド絶縁膜の劣化を長期にわたり抑制できる直接液冷計算機の冷却システムを実現する。

(3) 電気接点部品の腐食評価と腐食試験条件の適正化

計算機室に設置される空冷計算機に対しては、電子・電気部品のうち腐食損傷を受け易い電気接点部品に注目し、電気接点部品のばらつきの大きい腐食損傷を評価する統計手法を確立する。この統計手法により電気接点部品の腐食損傷を評価して混合ガス腐食試験の試験条件を適正化する。これにより、電気接点部品の低コスト化を図る。

(4) 設置環境の腐食性を評価する腐食センサの開発

事務所に設置される空冷計算機に対しては、腐食性の強い環境において金属の腐食量を定量化するための測定技術を確立する。これにより、設置環境の腐食性を評価する腐食センサを開発する。

(5) 実業化の試み

本研究で得られた成果を実機に適用することを試みる。

1.6 論文の構成

本論文は全 7 章から構成される。第 1 章緒言では、計算機の変遷、計算機の冷却方式、計算機における腐食課題の概要、従来の研究、本研究の目的、論文の構成について述べる。

第 2 章では、間接水冷計算機の主要部品である銅製水冷ジャケットの腐食を抑制するために、イオン交換器で電気伝導度を管理したイオン交換系及びベンゾトリアゾール（銅に対するインヒビタ）を添加したインヒビタ系、さらに比較対象として実機で想定される冷却水の水質が経時的に劣化した（電気伝導度が上昇した）非管理系における銅の腐食挙動について検討する。その結果に基づき、耐用年数（10 年）後の水冷ジャケットの腐食量を予測する。さらに、イオン交換系でのイオン交換樹脂の交換時期及びインヒビタ系でのベンゾトリアゾールの補充時期など冷却水の水質管理方法を確立する。

第 3 章では、直接液冷計算機で不活性冷媒中に浸せきされる LSI チップや配線基板の主要材料である銅（配線材料）の腐食及びポリイミド（絶縁膜材料）の劣化挙動を検討する。まず腐食要因と考えられる微量水分及び酸素を取り上げ、不活性冷媒中での水分及び酸素の挙動を解明する。次に銅の腐食挙動に及ぼす温度、水分、酸素の影響について検討し、不活性冷媒中での金属の腐食メカニズムを明らかにする。さらに不活性冷媒中でのポリイミドの化学的特性及び機械的特性を測定し、劣化に及ぼす不活性冷媒の影響を明らかにする。以上の結果に基づき、銅の腐食及びポリイミドの劣化を抑制するため、不活性冷媒の管理方法を確立する。

第 4 章では、電気接点部品の信頼性を保障するための混合ガス腐食試験を取り上げ、電気接点部品の過剰品質の原因である試験条件を適正化する。従来試験との相関が取り易いため、試験時間のみを見直すことにする。ばらつきが大きい接点部品の腐食損傷は、孔食の最大深さ評価に実績のある極値統計^{39), 40)}を適用して最大腐食損傷を推定する。この統計手法に基づきコネクタ、リレーの腐食損傷を評価して、混合ガス腐食試験の試験条件を適正化する。

第 5 章では、計算機の設置環境の腐食性を評価する方法について検討する。評価方法として、金属の腐食量により評価する方法に注目して、機器分析など実験室での分析を必要としないその場測定型腐食センサ、低コストで簡単な測定系からなる連続測定が可能な電気抵抗型腐食センサを開発する。

第6章では、計算機の腐食評価とその対策について本研究で得られた成果の実業化例を示す。

第7章では、本研究の総括を行う。

1.7 参考文献

- 1) ハイブリッドマイクロエレクトロニクス協会編, "エレクトロニクス実装技術基礎講座第1巻総論", pp. 186, 189, 工業調査会 (1989).
- 2) 日経エレクトロニクス, 2002.4.22, 61 (2002).
- 3) A. D. Kraus, A. Bar-Cohen, "Thermal Analysis and Control of Electronic Equipment", pp. 7, 78, Hemisphere (1983).
- 4) R. D. Danielson, N. Krajewski, J. Brost, Electronic Packaging & Production, 26, 7, 44 (1986).
- 5) W. E. Dougherty, Jr, L. V. Gregor, D. L. Klein, T. F. Redmond, M. D. Reeber, United States Patent 4053942 (1977).
- 6) K. D. Efrid, Corrosion, 33, 3 (1977).
- 7) 石川雄一, 尾崎敏範, 日本材料学会腐食防食部門委員会第200回例会資料, 28 (1997).
- 8) 日経メカニカル, 1983.3.14, 90 (1983).
- 9) 日経エレクトロニクス, 1985.6.17, 243 (1983).
- 10) 山本治彦, FUJITSU, 37, 2, 124 (1986).
- 11) 小林二三幸, 安斎昭夫, 中村徹, 向尾昭夫, 大黒崇弘, 武田健二, 日立評論, 73, 2, 41 (1991).
- 12) F. Kobayashi, Y. Watanabe, K. Kenichi, K. Koide, K. Nakanishi, R. Sato, IEEE Trans. on Advanced Packaging, 23, 504 (2000).
- 13) 大橋謙蔵, 吉本桂一, 土井晋一, 清水栄, 加賀田隆生, 是木昭二, 荻本和男, 倉田怜, 東芝レビュー, 20, 10, 911 (1965).
- 14) 秦卓也, 三菱電機技報, 41, 12, 1522 (1967).
- 15) 丹野和夫, 岩崎紀四郎, 渡辺精治, 川島夏樹, 日立評論, 52, 11, 69 (1970).
- 16) 足代和正, 高橋満, 富田秀造, 森下悦明, 富士時報, 46, 7, 562 (1973).
- 17) 能登谷武紀, 山本治彦, 勝山幸寿, 御代政博, 伸銅技術研究会誌, 34, 127 (1995).
- 18) 3M Product Manual: Fluorinert Electronic Liquids.
- 19) L. Headrick, Evaluation Engineering, 23, 7, 52 (1984).

- 20) T. W. Berger, Evaluation Engineering, 9, 11, 4 (1970).
- 21) 清水正幸, 電子技術, 28, 14, 144 (1986).
- 22) 岡田定五, 松竹貢, 美濃知章, 堀孝正, 日立評論, 68, 8, 51 (1986).
- 23) 日本冷凍協会・日本フロンガス協会編, "代替フロン類の熱物性 -HFC-134a 及び HCFC-123-", p141 (1991) 日本冷凍協会.
- 24) L. H. Lee, Corrosion, 26, 529 (1970).
- 25) IEC 68-2-60, Environment Testing-Part2: Tests-Test Ke: Flowing Mixed Gas Corrosion Test (1995).
- 26) JIS H8620, 工業用金及び金合金めっき (1998),
JIS H8621, 工業用銀めっき (1998).
- 27) W. H. Abbott, Br. Corros. J., 24, 153 (1989).
- 28) R. R. Gore, IEEE Trans. CHMT, 13, 1, 27(1990).
- 29) M. Kishimoto, Proc. 9th International Conference on Electric Contact Phenomena, 377 (1978).
- 30) 林導, 金沢泰江, OMRON TECHNICS, 30, 62 (1990).
- 31) 林導, 金沢泰江, OMRON TECHNICS, 30, 264 (1990).
- 32) 平本拙, 秋本昌子, 田中美和子, 野見山敦子, 日本材料学会腐食防食部門委員会 第 46 回研究集会資料, 1 (1997).
- 33) JEIDA-63-2000, "Standard for Operating Conditions of Industrial Computer • Control System (Jpn.)", Japan Electronic Industry Development Association (2000).
- 34) ISA-S71.04-1985, "Environmental Condition for Process Measurement and Control Systems: Airborne Contaminants", The Instrument Society of America (1986).
- 35) CEI/IEC 654-4-1987, "Operating Conditions for Industrial-process Measurement and Control Equipment Part 4: Corrosive and Erosive Influences", International Electrotechnical Commission (1987).
- 36) T. Iikawa, Y. Udo and E. Nakajima, Corrosion Science, 35, 735 (1993).
- 37) M. Watanabe, N. Aoki, K. Ikeda, Electrochemical Society Proceeding, 99-29, 75 (1999).
- 38) Ed. by JSCE, "Corrosion of Electronic and Magnetic Materials (Jpn.)", Japanese Standard Association, p25 (1993).
- 39) 澤山信輝, プラントエンジニア 2 月号, 64 (1995).

- 40) Y. Ishikawa: Boshoku Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 28, 278 (1979).
- 41) Y. Ishikawa: Boshoku Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 29, 576 (1980).

第2章 銅製水冷ジャケットの腐食評価と腐食抑制技術

2.1 序論

間接水冷計算機は、発熱体である LSI チップまたはマルチチップモジュール（複数の LSI チップを搭載したモジュール）を高熱伝導性の銅製水冷ジャケットに接触させて配置する構造をとる。安価で環境負荷の少ない水を使用すること、水冷ジャケットを空冷フィンに置換えること、により下位の計算機と実装構造を共通化できる。冷却性能を向上させるためには、冷却水の流速を上げて水冷ジャケット流路面での熱伝達を促進させる方法が有効である。この方法は、冷却構造を変更することなく、冷却性能を向上させることができる。高流速環境で銅を使用した場合、銅表面の酸化皮膜がはく離して母材が露出することにより腐食を促進させるエロージョン・コロージョンが発生する。水冷ジャケット周辺での漏水は、LSI チップや積層基板の電極間での短絡を引き起こし、計算機に重大な損傷を与える恐れがある。したがって水冷ジャケットに対して耐食性を改善する必要がある。

高流速環境における銅の腐食に関して純銅チューブに対して海水中での限界流速（エロージョン・コロージョンが発生しない最大流速）は $0.9 \sim 1.3 \text{ m/s}^{1), 2)}$ 、一方、腐食性が弱いと考えられる淡水中での限界流速は $2 \sim 2.5 \text{ m/s}^{3)}$ であることが報告されている。エロージョン・コロージョンの発生には環境の腐食性の影響が大きい。冷却水の腐食性が弱い環境では限界流速は高流速側にシフトすることが予想されるため、純水やインヒビタを添加した純水を用いた冷却系に注目した。

本研究では、高流速環境で耐食性があると予想される純水及びインヒビタを添加した純水を用いた冷却系について、水冷ジャケットを対象に銅の腐食挙動を評価し、耐用年数（10 年）後の腐食深さを予測した。また、これらの冷却水が劣化した場合として、電気伝導度が経時的に増加した冷却系においても同様に評価した。さらに、水冷ジャケットの長期にわたる耐食性を確保するために、純水を用いた冷却系及びインヒビタを添加した純水を用いた冷却系の冷却水の水質管理方法を確立した。

2.2 間接水冷計算機の冷却系の構成

本研究は、大型計算機の冷却系を対象とするが、構成が同じであるサーバや PC にも適用できる。間接水冷計算機の冷却系の構成を図 2-1 に示す。この冷却系は、大型計算

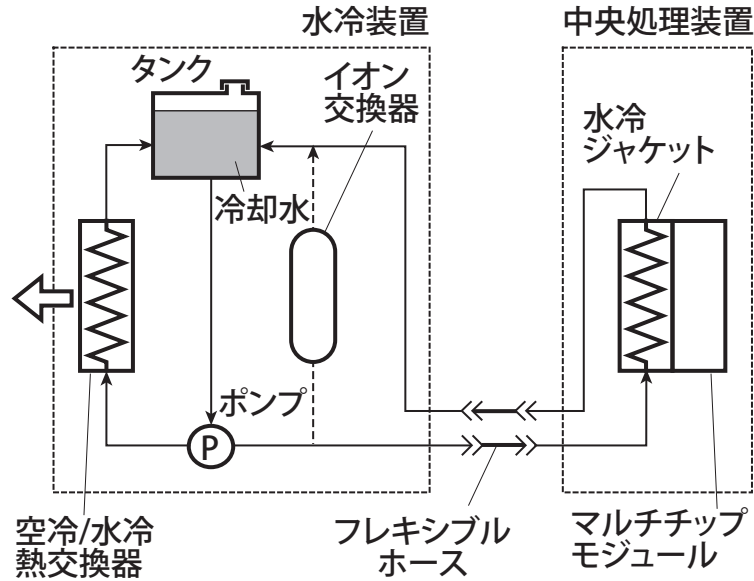


図2-1 間接水冷計算機の冷却系の構成

機の本体である中央処理装置，冷却水を貯えて送水する水冷装置，及び両者を接続する床下に配置されるフレキシブルホース（樹脂製，長さ数 10m × 複数本）で構成される．中央処理装置内のマルチチップモジュールは，それに接触させた水冷ジャケット（流路内部に複数のフィンを有する平板型熱交換器）により冷却される．水冷装置内のポンプで加圧された冷却水は，フレキシブルホースを経て水冷ジャケットに送られ吸熱した後にタンクに戻る．一部の冷却水は水冷または空冷熱交換器に送られ放熱した後にタンクに戻る構造をとる．水冷熱交換器は，空冷熱交換器に比べて水温を約 10℃ 低く設定できる．タンク上部には，冷却水の補給口（大気開放）が設置されている．これは，長期稼動により冷却水が蒸発して減少した場合，冷却水を補給するためのものである．また，タンク内の上部には約 10L の空間（空気層）が確保されており，この空間で水温上昇に伴う内圧上昇を抑制する．

2.3 水冷ジャケットの腐食評価

2.3.1 試験方法

(1) 試験装置

間接水冷計算機の冷却系を模擬した試験装置（以下試験装置と記す）の構成を図 2-2 に示す．試験装置は，タンクに貯えられた試験水をポンプで加圧し，配管を経て試験片ホルダに送った後にタンクに戻る循環ループ構造となっている．試験水の温度は，タンク内のヒータ，バイパス流路のクーラにより一定に保たれている．試験片ホルダには，

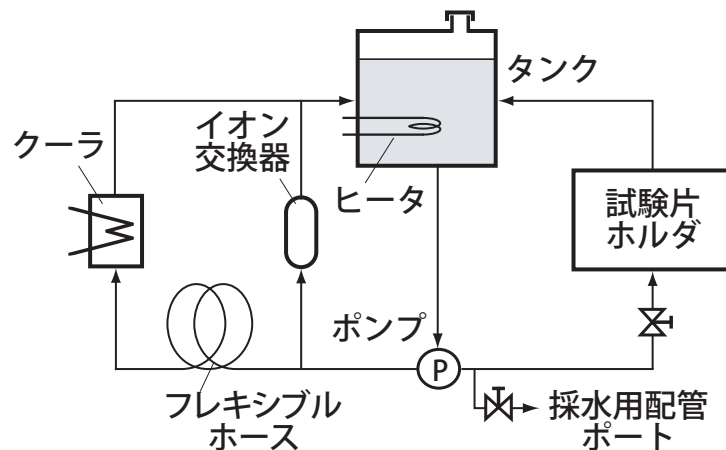


図2-2 試験装置の構成

後述するように実際の水冷ジャケットと同じ無酸素銅（JIS C1020）の試験片を装着した。なお，この試験装置は，実機の冷却系と同じ部品構成とし，ポンプ，配管，タンクはステンレス鋼，またフレキシブルホースには予め要素試験に基づきイオン溶出の少ない樹脂材料を採用した。試験条件として水温は33～40℃，水冷ジャケット内の流速は1, 2, 4 m/s に設定した。本研究では，以下に示す3種類の冷却系について検討した。

(a) **イオン交換系**：供給水にイオン交換水を使用した。試験期間中，イオン交換器により電気伝導度を0.1mS/m以下に管理した。

(b) **インヒビタ系**：イオン交換水にベンゾトリアゾール（1, 2, 3-benzotriazole, 以下BTAと記す）を添加した水を供給水として使用した。水質汚濁に関する排水規制に従いBTA濃度は160 mg/Lとした。BTAは水中でわずかに解離するため，初期において試験水の電気伝導度は約0.1mS/mとなった。

(c) **非管理系**：供給水にイオン交換水を使用した。イオン交換器は設置せずに，試験期間にわたり水質管理を実施しなかった。この環境は，イオン吸着や酸化によるイオン交換樹脂の性能低下または消費によるBTAの濃度低下を想定した。

試験装置は，実機の冷却系に比べて約1/10の長さの樹脂製フレキシブルホースを使用した。イオン交換系の試験装置では，試験期間を通して試験水の電気伝導度を0.1mS/m以下に維持するために，実機の冷却系で採用したイオン交換器（樹脂量1L）に比べて大容量のイオン交換器（樹脂量10L）をバイパス流路に設置した。イオン交換器は，スチレン系強酸性樹脂（以下カチオン樹脂と記す）と強塩基性樹脂（以下アニオン樹脂と記す）を1：1の割合で混合した混床型イオン交換器を採用した。また，実機の冷却系と同様に，タンク上部に冷却水の補給口（大気開放）を設置した。

試験期間は、イオン交換系で 2330 時間、インヒビタ系で 5090 時間、非管理系で 4360 時間とした。インヒビタ系では腐食量が微量であること、非管理系では電気伝導度の経時的な増加により腐食挙動が変化すること、を予測してイオン交換系に比べて長期にわたり試験を実施した。

(2) 試験片

本試験装置を用いて、水冷ジャケットのフィン部を模擬した並行流試験と入口部を模擬した噴流試験を実施した。試験片は、無酸素銅（JIS C1020）を用い、SiC 研磨紙 #1000 で研磨した後アセトン中で超音波洗浄した。試験片の形状とその実装状態を示す（図 2-3）。並行流試験試験片（ $5 \times 50 \times 1$ mm）は、1mm 間隔で 10 枚並べて、試験水が表面に沿って流れるように装着した。噴流試験片（ $\phi 20$ mm \times 1mm）は、直径 $\phi 8$ mm のノズルから 5mm 離し、冷却水が試験片表面に垂直に衝突するように装着した。

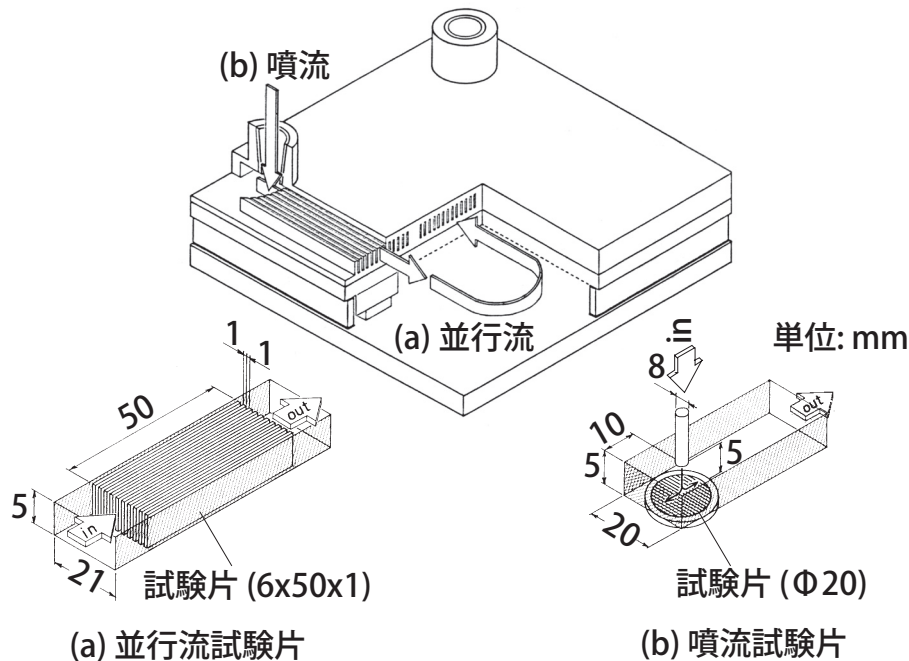


図2-3 試験片の形状と実装状態

(3) 測定方法

試験水の pH、溶存酸素濃度、電気伝導度を、ポンプ吐出側で分岐した配管ポートに接続した純水用水質計（東亜電波製 PWMS-1）により測定した。さらに、この分岐した配管ポートから採取した試験水のイオン濃度をイオンクロマトグラフ（DIONEX 製 2010i, 以下 IC と記す）、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析計（日立製 306, 以下 ICP と記す）により、また BTA 濃度を紫外分光光度計（日立製 U-1100, 以下 UV と記す）

により、測定した。

所定期間後に取り出した試験片は、走査型電子顕微鏡（日立製 S-4000, 以下 SEM と記す）により表面の腐食状態を観察し、X 線回折装置（リガク製 RAD-B, 以下 XRD と記す）により腐食生成物を同定した。

並行流試験片に形成された酸化皮膜の皮膜量 W_f は、カソード還元法^{4), 5)}（窒素脱気 0.1 N-KCl 水溶液, 25℃, カソード電流密度 -0.02 mA/cm^2 ）により求めた。なお、BTA 環境で形成された Cu 酸化物及び Cu-BTA からなる多層皮膜^{6), 7)} に対しては、還元可能な Cu 酸化物の重量を皮膜量として定義した。腐食減量 W_d は、精密天秤（Sartorius 製 R160P, 読取限度 0.01mg）により測定した初期重量 W_0 及び試験後重量 W_1 （カソード還元は未実施）を用いて、式 (2-1) で定義した。

$$W_d = W_0 - W_1 \quad (2-1)$$

分極測定は、ポテンショスタット（北斗電工製 HA-501G）と任意関数発生装置（北斗電工製 HB-105）により、酸素曝気した 0.1 N- Na_2SO_4 水溶液（25℃）環境において、掃引速度 0.3 mV/s の条件で実施した。これにより、酸素の拡散電流密度を測定して酸化皮膜の保護性を評価した。

噴流試験片の腐食深さは、試験片の表面を粗さ計（Perthen 製 Perthometer S6P）により測定した。

2.3.2 試験結果

(1) 水質分析結果

試験水の水質の経時的変化を図 2-4 に示す。pH は、供給水にイオン交換水を使用したため、7 前後の値を示した。溶存酸素濃度は、試験装置のタンクに大気開放部があるため、飽和値（35℃において 7.0 mg/L ⁸⁾）前後の値を示した。電気伝導度は、イオン交換系では 0.1 mS/m 以下に維持されたが、イオン交換器を設置していないインヒビタ系及び非管理系では上昇傾向を示した。

非管理系試験水のイオン濃度の経時的変化を図 2-5 に示す。検出された Cu^{2+} (1 mg/L) は銅試験片から、 Cl^- , SO_4^{2-} ($0.1 \sim 1 \text{ mg/L}$) は樹脂製フレキシブルホースから溶出したものと考えられる。なおイオン交換系では、イオン交換器でカチオン及びアニオンが捕獲されるため、 Cu^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} の濃度は検出下限 0.1 mg/L 以下であった。インヒビタ系試験水の BTA 濃度の経時的変化を図 2-6 に示す。水の蒸発に伴い BTA を添加した純水（BTA 濃度 160 mg/L ）を補給したため、試験水の BTA 濃度は経時的に高くなる傾向（試験終了時の BTA 濃度は 200 mg/L ）を示した。

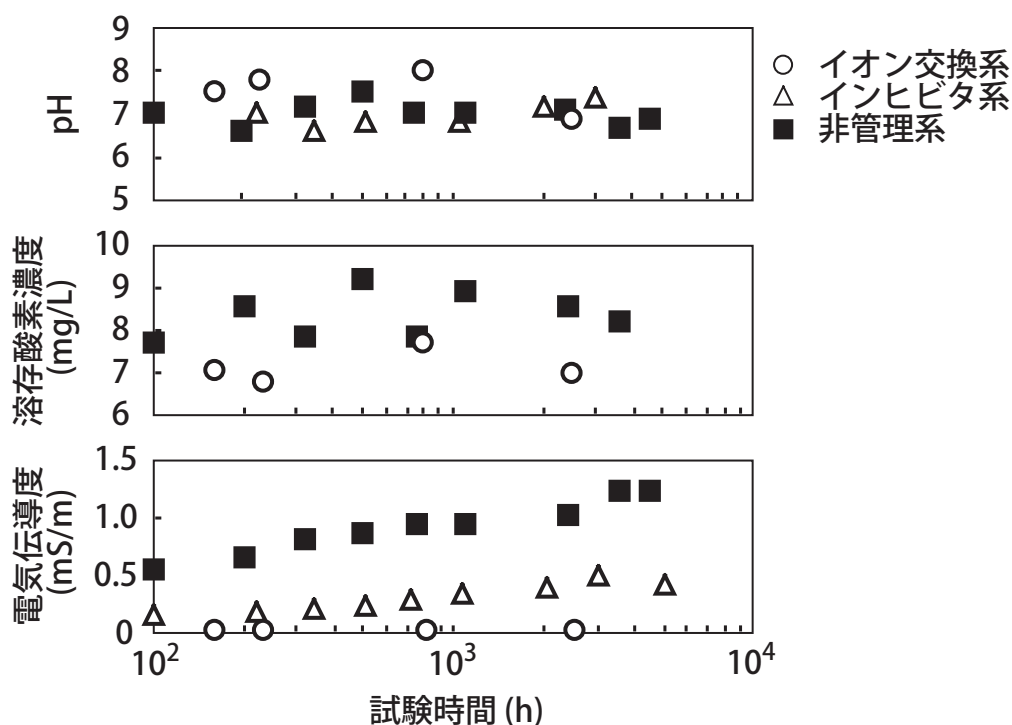


図2-4 試験水の水質の経時的変化

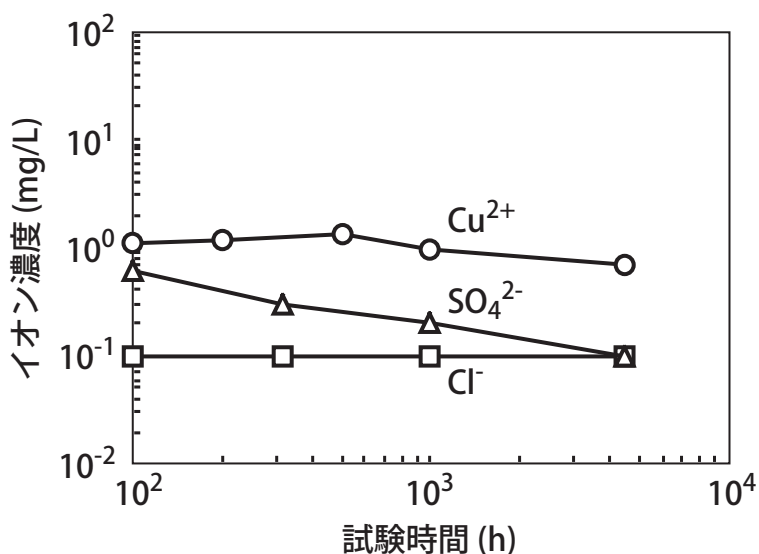


図2-5 非管理系試験水のイオン濃度の経時的変化

(2) 表面観察結果

試験終了時の試験片外観は、イオン交換系及び非管理系では黒色皮膜で覆われていたが、インヒビタ系ではわずかに紫色に変色したのみであった。試験終了時における並行流試験片の表面に形成された腐食生成物の SEM 写真を図 2-7 ～ 2-9 に示す。イオン交換系では、流速 1, 2, 4 m/s の各試験片において表面の初期の SiC 研磨跡が一様に消え

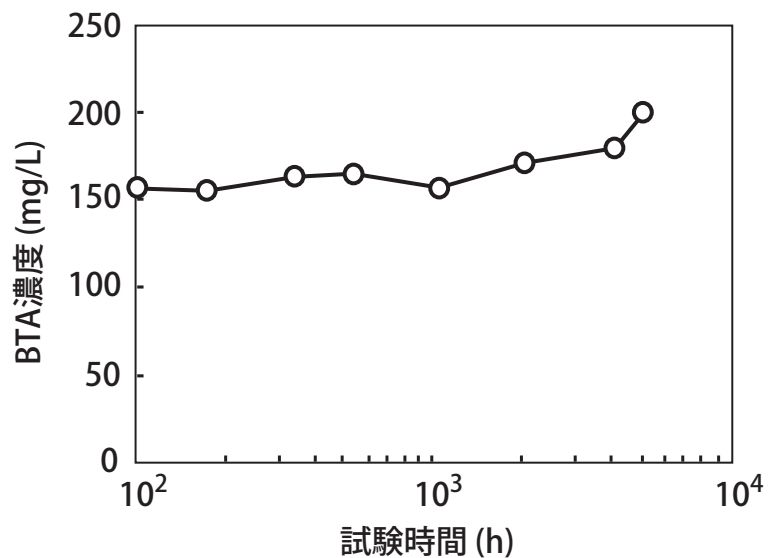


図2-6 インヒビタ系試験水のBTA濃度の経時的変化

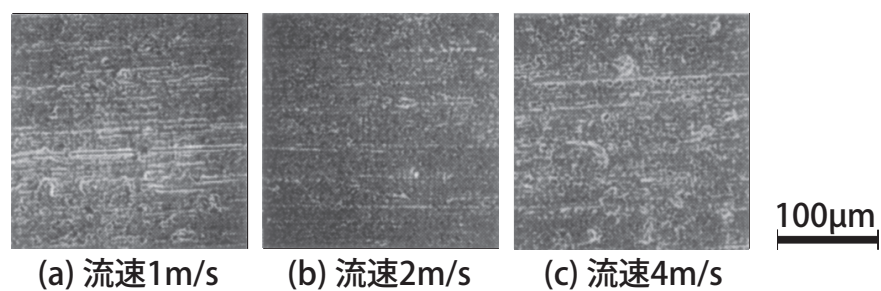


図2-7 イオン交換系並行流試験片の表面に形成された腐食生成物のSEM写真

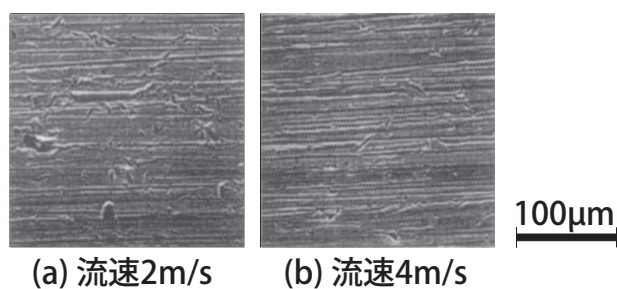


図2-8 インヒビタ系並行流試験片の表面に形成された腐食生成物のSEM写真

かかっており、全面で腐食(溶解)もしくは皮膜形成が進行しているものと推定される(図2-7)。インヒビタ系では、流速 2, 4 m/s の各試験片において初期の研磨跡がそのまま観察され、極めて薄い Cu-BTA 皮膜が生成されて、母材の銅の腐食が抑制されていると

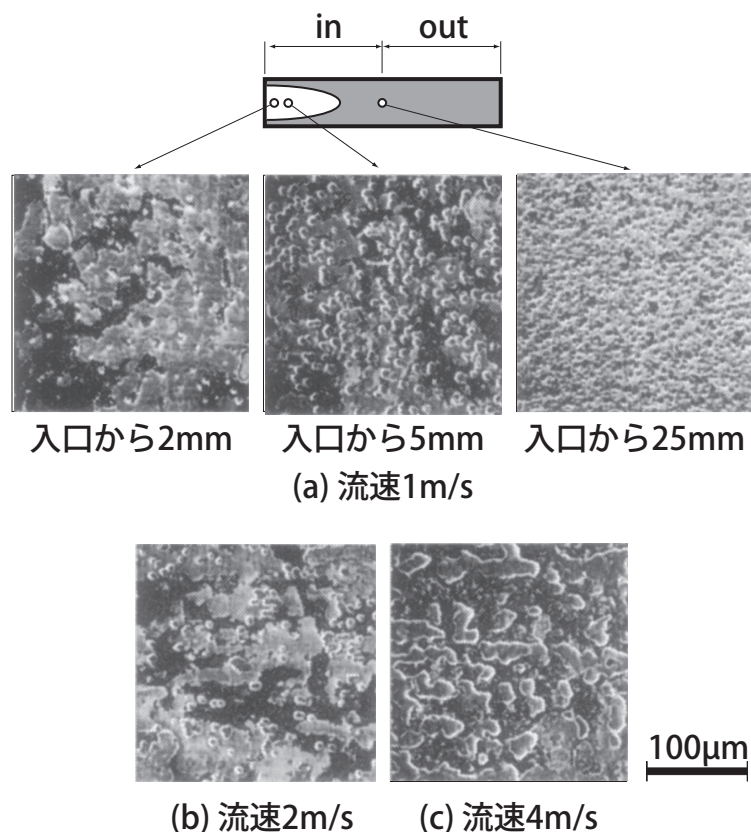


図2-9 非管理系並行流試験片の表面に形成された腐食生成物のSEM写真

推定される（図 2-8）。非管理系では、流速が増大するに従い皮膜（図中、白色に見える個所）が局在化している状況が観察された（図 2-9）。なお流速 1 m/s の試験片では、流れが乱れ易い入口側の皮膜のみがはく離した。

(3) 腐食試験結果

並行流試験片の皮膜を XRD により調べた結果、いずれの環境で形成された皮膜も CuO であった。これは、DO が高い条件下では CuO が生成されるという報告^{9), 10)}と一致する。

並行流試験片（流速 4m/s）の皮膜量、腐食減量の経時的変化を図 2-10, 2-11 に示す。イオン交換系では、皮膜量は一定値を示し、腐食減量は時間の 1/2 乗に比例して増加した。インヒビタ系では、皮膜量及び腐食減量は経時的にわずかに増加した。これに対し非管理系では、皮膜量及び腐食減量は時間に比例して増加した。

試験終了時における並行流試験片の皮膜量及び腐食減量の流速依存性を図 2-12, 2-13 に示す。イオン交換系では、皮膜量は流速に依存しないが、腐食減量は流速に伴いわずかに増加した。インヒビタ系では、皮膜量及び腐食減量は流速に依存しない。非管理系

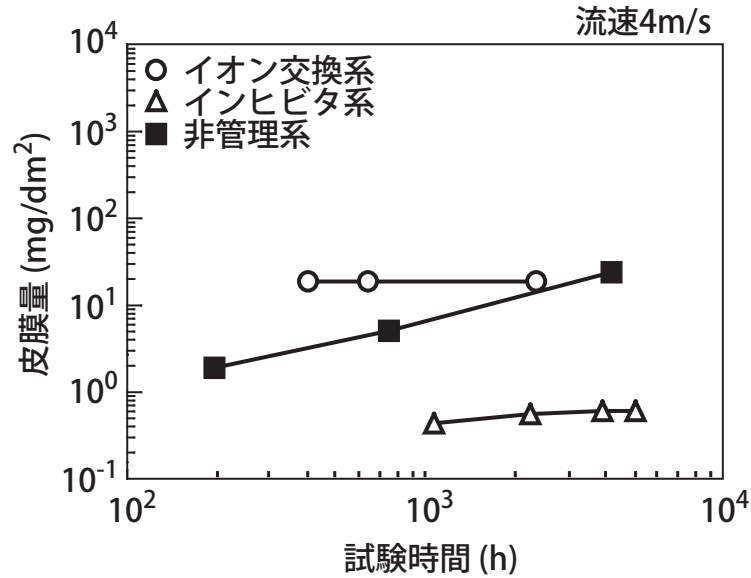


図2-10 並行流試験片の皮膜量の経時的変化

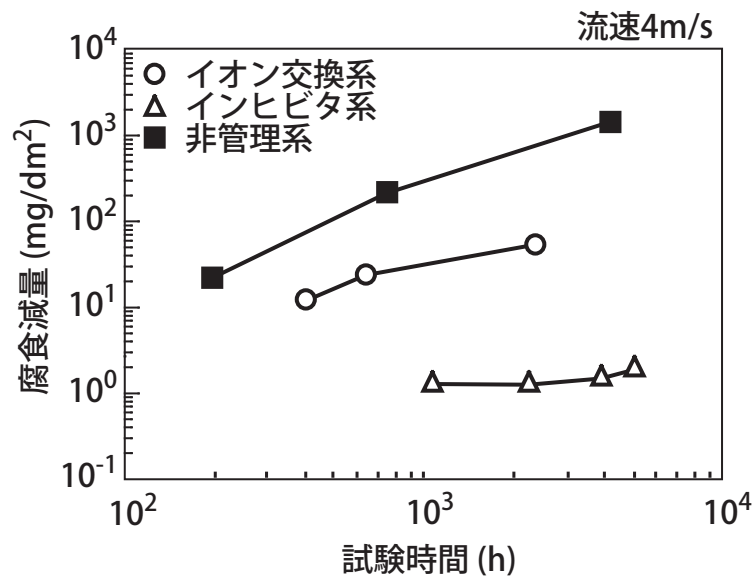


図2-11 並行流試験片の腐食減量の経時的変化

では、皮膜量は流速に伴い減少し、腐食減量は増加した。非管理系試験片（流速 4m/s）では、試験終了時にイオン交換系と同程度の厚さの皮膜が形成されているにもかかわらず腐食減量は一桁大きく、銅の溶出が促進していることがわかる。

非管理系の並行流試験片について酸素曝気環境において分極測定を行い、酸素の限界拡散電流密度から酸化皮膜の保護性を評価した。試験終了時における並行流試験片のカソード分極測定結果を図 2-14 に示す。図 2-9 の SEM 写真に示したように 1m/s の試験片では入口側と出口側とで表面形態が異なるため、試験片を分割して入口側を

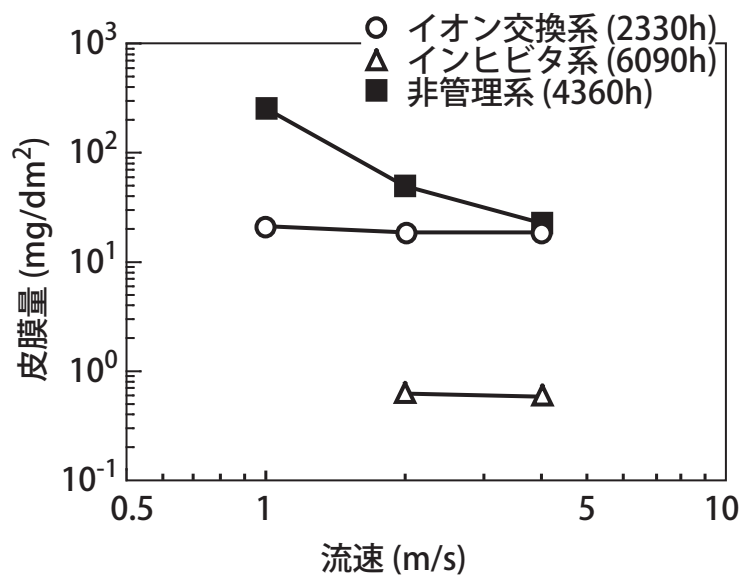


図2-12 並行流試験片の皮膜量の流速依存性

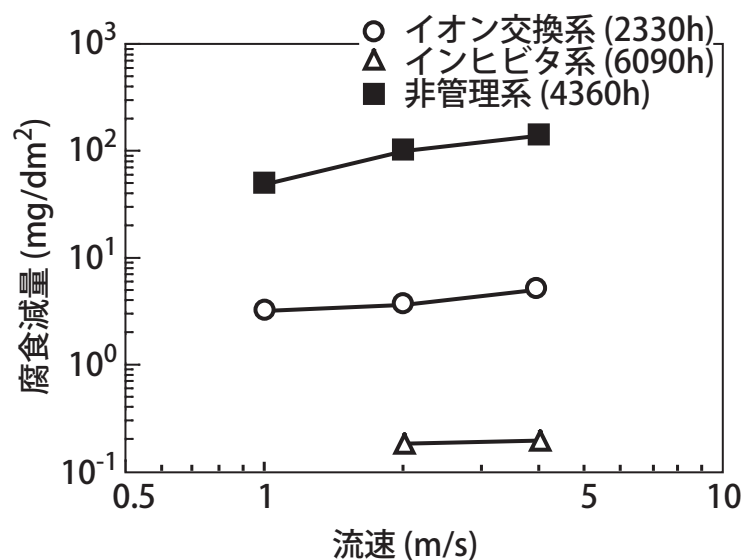


図2-13 並行流試験片の腐食減量の流速依存性

1m/s(in), 出口側を 1m/s(out) とした. 流速 1m/s(out) の試験片では限界拡散電流は約 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示したのに対して, 流速 1m/s(in), 2m/s, 4m/s の試験片では一桁大きい約 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示した. この値は銅自体の限界拡散電流密度と同程度である. 酸化皮膜のはく離が認められなかった流速 1m/s(out) の試験片では, 酸素の限界拡散電流が小さい上に分極が大きいことから, 酸化皮膜により母材の銅の腐食が抑制されているものと判断した. 高流速域では, 流体せん断力などの機械的作用が増大して, 形成された皮膜のはく離する¹¹⁾. 非管理系においても, 流速が低ければ酸化皮膜のはく離せずに腐食

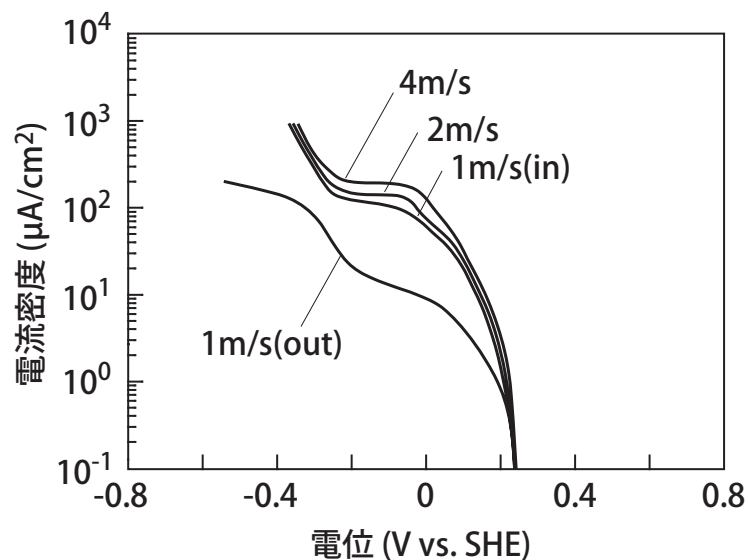


図2-14 非管理系並行流試験片のカソード分極測定結果

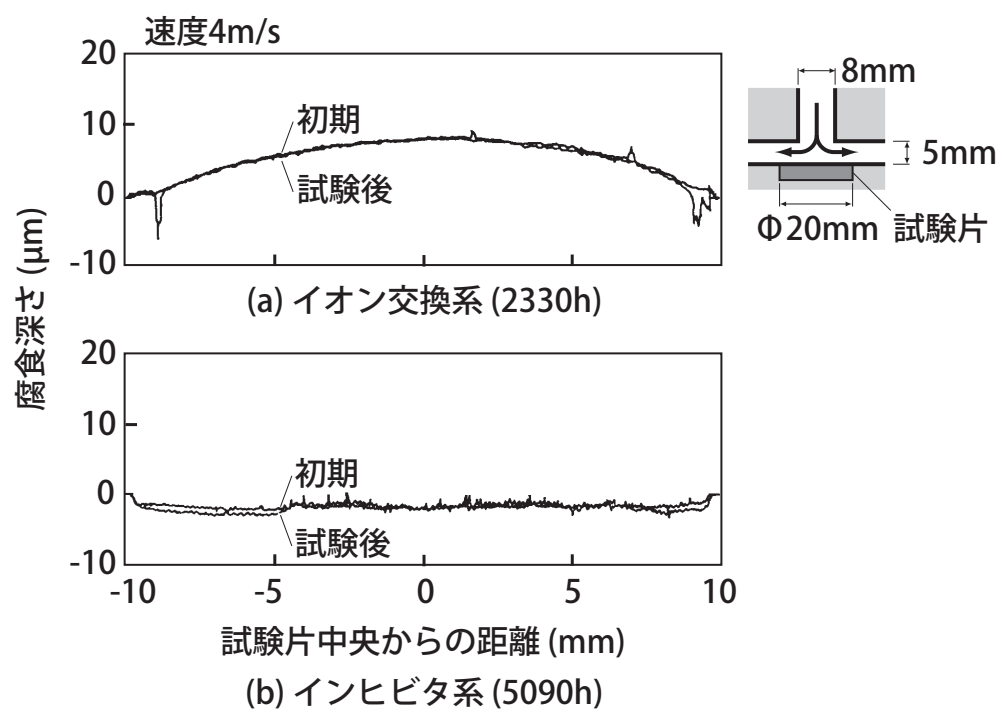


図2-15 イオン交換系とインヒビタ系噴流試験片の腐食深さ分布

は抑制されるものと考えられる。

試験終了時における噴流試験片の腐食深さ分布を図 2-15, 2-16 に示す。イオン交換系及びインヒビタ系では、流速 4m/s の試験片でも腐食は認められなかった（図 2-15）。非管理系における腐食は、流速 1m/s でノズル（Φ 8mm）周辺に、流速 4m/s

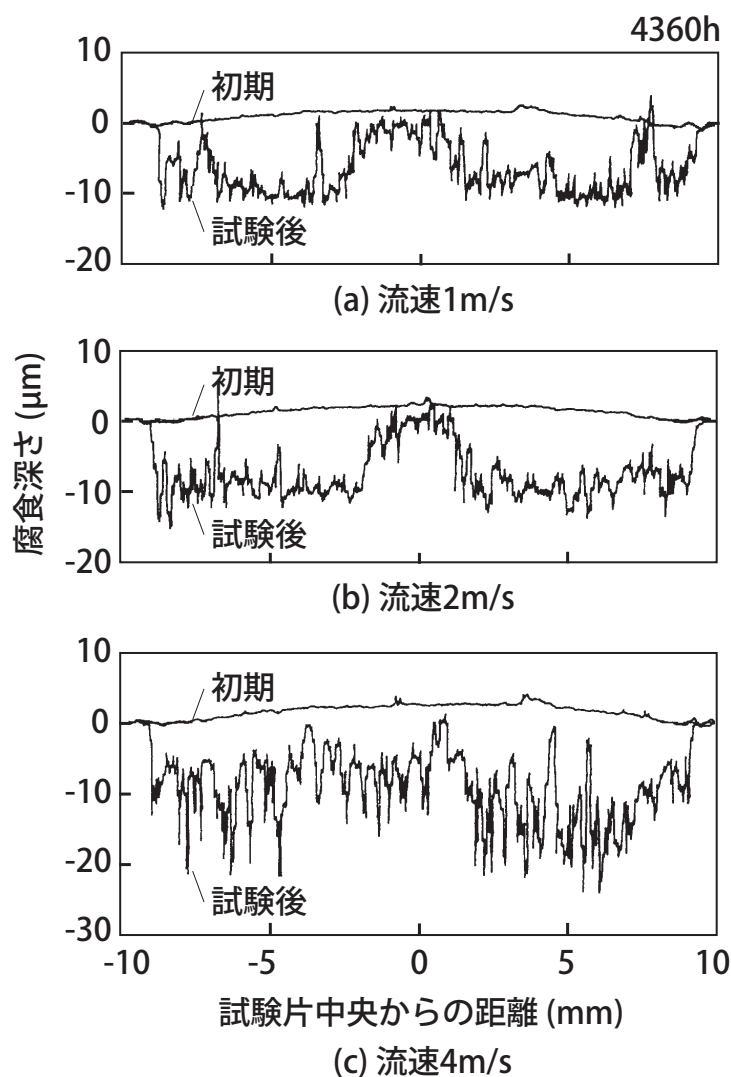


図2-16 非管理系噴流試験片の腐食深さ分布

で試験片全面に広がった（図 2-16）。噴流試験では、ノズルの中心より周辺部で腐食が大きくなることが報告されており¹¹⁾、本試験結果はこの報告と一致する。また、流速が高くなるに従い腐食表面の表面粗さは大きくなり、流れにより皮膜が局所的にはく離していると考えられる。図 2-16 から求めた非管理系の噴流試験片の最大腐食深さの流速依存性を図 2-17 に示す。また、図 2-13 の並行流試験片の腐食減量の測定結果から、Cu の密度 (8.9g/cm^3)¹²⁾ を用いて換算した平均腐食深さも併記した。噴流試験における最大腐食深さは、並行流試験に比べて 1.5 ～ 2 倍大きい。

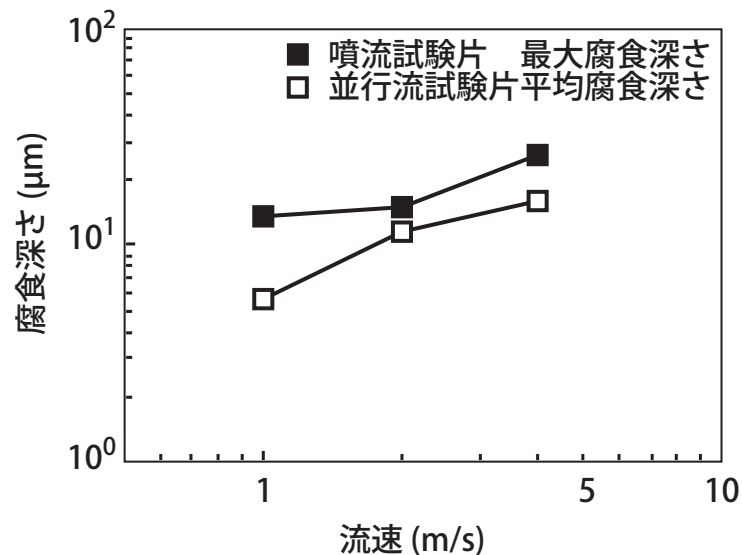


図2-17 噴流試験片の最大腐食深さの流速依存性

2.3.3 考察

(1) 皮膜生成と腐食の関係

イオン交換系では，均一な CuO 皮膜が形成され，皮膜量は一定値を示している．さらに腐食速度は放物線則に従っている．これは，水温 82℃，流速 1.1 m/s 純水環境における実験データ¹³⁾と一致する．イオン交換系における銅の腐食生成物は CuO のみであり，アノード反応として CuO の形成及び溶解反応が考えられる．以下に腐食反応式を示す．

アノード反応：



カソード反応：



酸化皮膜の形成は，主に式 (2-4) のカソード反応を抑制し，銅の溶解速度を低下させる．式 (2.2) の皮膜形成反応と式 (2-3) の皮膜溶解反応の速度が等しくなると，皮膜量は経時的に変化せず一定となる．ち密な酸化皮膜が形成されると，腐食反応は式 (2-4) の酸素の還元反応に依存する．したがって，腐食速度は表面への酸素の拡散に支配され，皮膜厚さの増加と共に減少する．その結果，腐食速度は放物線則に従う．

インヒビタ系では，銅表面で腐食は認められず，皮膜量及び腐食減量も経時的にわずかわりか変化していない．皮膜形成型の腐食抑制剤である BTA を用いた場合，銅表面に保護性の Cu-BTA 皮膜が形成される^{6), 7)}．インヒビタ系で形成された Cu-BTA 皮膜の厚

さは、図 2-10 の皮膜量の測定結果から Cu の密度 (8.9g/cm^3)¹²⁾ を用いて換算すると 10nm 程度となった。ち密で極めて薄い皮膜が形成された場合、皮膜内での物質移動や皮膜の溶解が起こらずに、腐食の進行は対数則に従う¹³⁾。

イオン交換樹脂の劣化や BTA の濃度低下を想定した非管理系では、イオン交換系に比べて皮膜が厚いにもかかわらず、腐食減量は一桁大きい値を示して腐食速度は直線則に従っている。非管理系で形成される皮膜は、イオン交換系で形成される皮膜と同じ CuO であるが、Cl などのアニオンが存在するため不均一で、はく離し易く保護性が低い皮膜と考えられる¹⁴⁾。

本試験において、いずれの試験水の溶存酸素濃度もほぼ飽和値 (35°C において 7.0mg/L) 前後の値を示した。試験水の酸化性は溶存酸素濃度に伴い増大し、結果として銅の腐食電位が貴化する。このように溶存酸素濃度が高い環境において、銅の電位 -pH 図 (図 2-18)¹⁵⁾ より、銅には CuO が形成されることが推定できる。実際に、CuO 皮膜が形成された非管理系の並行流試験片は、酸素曝気した環境での腐食電位が 0V vs. SCE であり、図 2-18 より CuO が形成されることが確認できる。

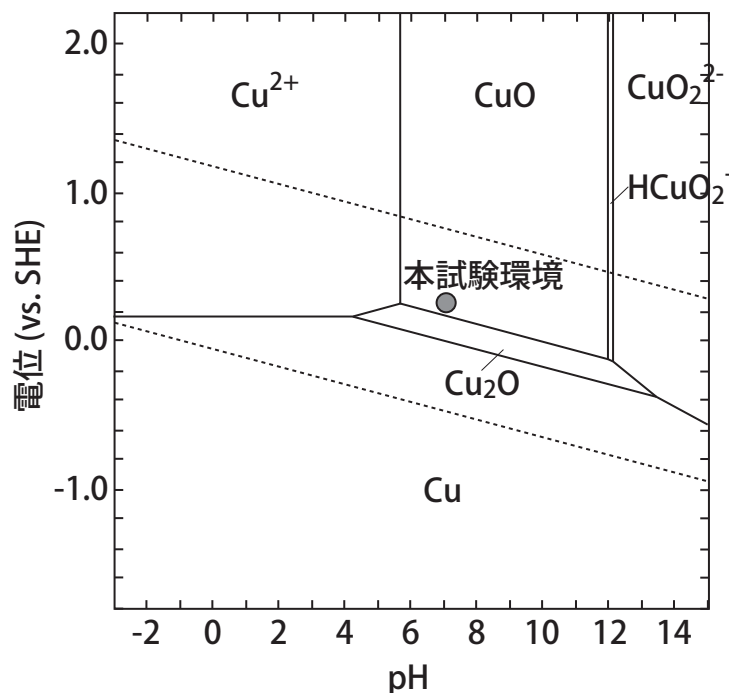


図 2-18 銅の電位 -pH 図 (イオン活量 10^{-6})

(2) 腐食量の予測

各種冷却系において、流速の影響を考慮した銅の腐食深さの予測式を導出した。腐食深さ d (μm) は、腐食減量 W_d (mg) 及び皮膜量 W_f (mg) を用いて式 (2-5) で定義した。

$$d = 10(W_d/\rho_{Cu} + W_f/\rho_{CuO}) \quad (2-5)$$

ここで、 ρ_{Cu} は Cu の密度 (8.9g/cm³)、 ρ_{CuO} は CuO の密度 (6.3g/cm³)¹²⁾ を表す。式 (2-5) を用いて、図 2-10 及び 2-11 より腐食深さ－時間の関係を、図 2-12 及び 2-13 より腐食深さ－流速の関係を求め、最小二乗法により予測式を決定した。

イオン交換系では、CuO 皮膜は、流速 4m/s でもエロージョン・コロージョンによる損傷が認められず、酸素の拡散障壁として作用している。高流速環境では、皮膜への酸素の供給が増加するため、式 (2-4) のカソード反応が促進される。それに伴い、Cu の腐食減量が増大する。電気伝導度を 0.1mS/m 以下に管理したイオン交換系での銅の腐食深さ d (μm) は、式 (2-6) で表される。

$$d = 0.029 t^{0.4} v^{0.28} \quad (2-6)$$

ここで、 t は浸せき時間 (h)、 v は流速 (m/s) である。

インヒビタ系では、流速が増加しても銅の溶解量は一定であり、流速依存性は認められなかった。銅表面に Cu-BTA 皮膜が形成されていても欠陥部が存在すると、そこから銅の溶解が起こる⁶⁾。流速 4m/s 以下では、流れにより BTA の供給が促進されて、銅の溶解が抑制されたものと考えられる。純水に BTA を 160mg/L 添加したインヒビタ系での銅の腐食深さ d (μm) は、式 (2-7) で表される。

$$d = 0.0034 \ln t \quad (2-7)$$

非管理系では、流速が増すにつれてはく離が進行して皮膜は局在化した。流速 1m/s における並行流試験片流路でのレイノルズ数 Re は約 2500 (層流～遷移域) であり、流体せん断力などの機械的作用は小さい。この場合、酸化皮膜ははく離せず酸素の供給が抑制されるため、銅の溶出は低減されたものと考えられる。流速 2m/s 以上では、流れが乱流域となるため酸化皮膜がはく離して Cu 表面への酸素の供給が容易になる。このため、Cu の腐食減量は純水環境に比べて大きな流速依存性を示すことが考えられる。供給した純水の電気伝導度が 6 ヶ月後に 1.3mS/m まで増加した非管理系での銅の腐食深さ d (μm) は、式 (2-8) で表される。なお非管理系の腐食深さは時間に対して加速する傾向を示したが、ここでは直線則に従うものとした。

$$d = 0.0016 t^{1.0} v^{0.38} \quad (2-8)$$

並行流試験及び噴流試験結果より、銅のエロージョン・コロージョンに対する限界流速は、イオン交換系やインヒビタ系では 4m/s 以上、非管理系では 1m/s であると考えられる。なお噴流試験では、並行流試験に比べて流れの乱れが大きく、皮膜がはく離してエロージョン・コロージョンが発生しやすい。

式 (2-6) ～ (2-8) を用いて、大型計算機の耐用年数 (10 年) 後における水冷ジャケッ

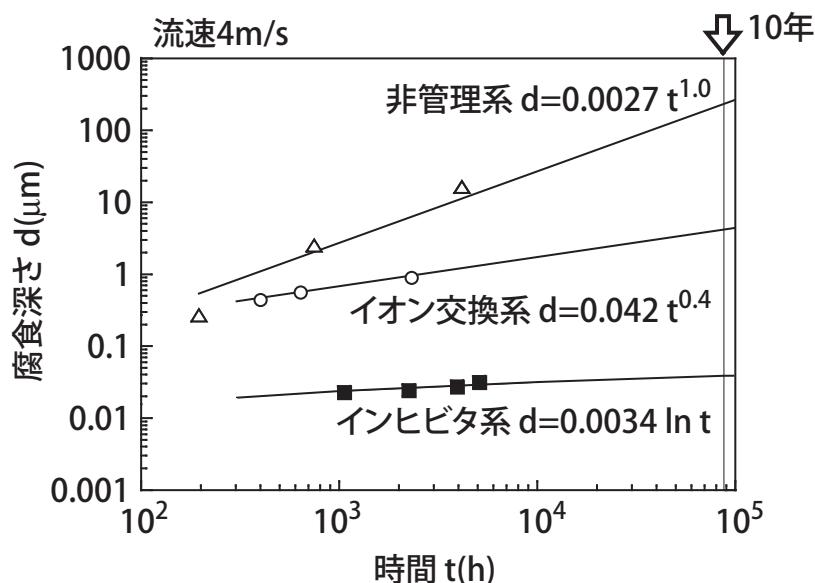


図2-19 各種水冷却系における銅製水冷ジャケットの腐食深さの推定

トの腐食深さを予測した。図 2-19 に、各冷却水環境における並行流での腐食深さの推定結果を示す。耐用年数（10 年）後の腐食深さは、流速 4 m/s のイオン交換系では 4μm、インヒビタ系では 0.04μm、非管理系では 240μm となった。噴流衝突部における腐食深さは、この並行流での値に比べて約 2 倍大きい値を示した。水冷ジャケットとして 800μm 厚の銅板を用いた場合、イオン交換系及びインヒビタ系では、腐食深さは板厚に比べて 1/100 以下であり、耐食性は確保されている。非管理系では、腐食深さは 480μm (240μm × 2 倍) となり、腐食による障害が発生する恐れがある。

2.4 水冷ジャケットの腐食抑制技術

高流速環境における銅製水冷ジャケットの耐食性を確保するためには、腐食性の弱い純水やインヒビタを添加した純水を用い、さらに定期的に水質を管理して冷却水の水質を維持することが不可欠である。本節では、水冷ジャケットの腐食抑制を目的として、以下に示す 3 種類の冷却系を採用し、その管理方法について検討した。

(a) **イオン交換系**：イオン交換水を供給水として使用した。イオン交換器をバイパス流路に設置して、冷却水の電気伝導度を常時 0.1mS/m 以下に管理した。

(b) **インヒビタ系**：イオン交換水にベンゾトリアゾール (1,2,3-benzotriazole, 以下 BTA と記す) を添加した水を供給水として使用した。水質汚濁に関する排水規制に従い BTA 濃度は 160mg/L 以下に設定した。

(c) **イオン交換－インヒビタ共存系**：イオン交換水に BTA を添加した水を供給水とし

て使用した。さらに予め BTA を平衡吸着させたイオン交換樹脂を充填したイオン交換器をバイパス流路に設置した。

なお、イオン交換器とインヒビタを共存させたイオン交換－インヒビタ共存系は、構造上またはコスト上の制約のため冷却系の管理が困難である冷却系に対して、耐用年数（10 年）にわたりメンテナンスフリーを実現するための構造として検討した。

2.4.1 試験方法

(1) 試験水の水質測定

前節で述べたように、大型計算機の冷却系を模擬した試験装置（図 2-2）を用いて、冷却水を管理しないイオン交換系（以下非管理イオン交換系と記す）、及びインヒビタ系（以下非管理インヒビタ系と記す）における長期通水試験を実施した。比較対象として、水質を管理したイオン交換系、及びインヒビタ系における長期通水試験を実施した。試験水は、イオン交換系ではイオン交換水（ 0.1mS/m 以下）70L、インヒビタ系ではイオン交換水に BTA を添加して濃度 160mg/L に調整した水溶液 70L を用いた。BTA は水中でわずかに解離するため、初期において試験水の電気伝導度は約 0.1mS/m を示した。試験水の水温は $33 \sim 40^\circ\text{C}$ に設定した。

ポンプ吐出側で分岐した配管ポートに接続した純水用水質計（東亜電波製 PWMS-1）により、試験水の電気伝導度、pH、溶存酸素濃度を測定した。さらに、この分岐した配管ポートから採取した試験水のイオン濃度をイオンクロマトグラフ（DIONEX 製 2010i、以下 IC と記す）、及び高周波誘導結合プラズマ発光分光分析計（日立製 306、以下 ICP と記す）により、また BTA 濃度を紫外分光光度計（日立製 U-1100、以下 UV と記す）により測定した。

試験時間は、非管理イオン交換系で 4360 時間、管理イオン交換系で 2330 時間、また非管理インヒビタ系で 10500 時間、管理インヒビタ系で 5090 時間とした。非管理系では電気伝導度の経時的な増加により腐食挙動が変化することを考慮し、管理系に比べて長期にわたり試験を実施した。

(2) イオン交換器の性能試験

イオン交換系の試験装置（図 2-2）を用いて、高電気伝導度水を供給した場合の通水試験を実施し、試験水の電気伝導度を測定した。試験水として 1.1mS/m の水 75L を用い、その水温を 25°C に設定した。樹脂量 10L の混床式イオン交換器をバイパス流路に設置し、その通水量を 1.6L/min に設定した。

次に、イオン交換器の通水試験装置（図 2-20）を用いてイオン交換器単体の通水試

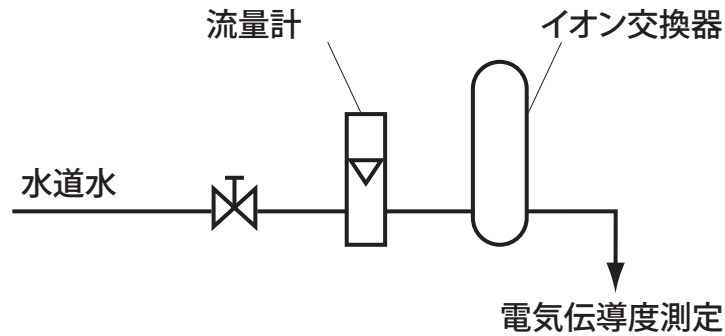


図2-20 イオン交換器の通水試験装置の構成

験を実施し，処理水の電気伝導度を測定した．原水として 20mS/m の水道水を用い，その水温を 25℃に設定した．樹脂量 1L の混床式イオン交換器を採用し，通水量を 0.5L/min に設定した．

(3) イオン交換樹脂の性能試験

イオン交換系の試験装置（図 2-2）を用いて長期通水試験（水温 25℃）を実施し，イオン交換器から採取したイオン交換樹脂の交換容量を測定した．イオン交換器として樹脂量 10L の混床式装置をバイパス流路に設置し，その通水量を 1.6L/min に設定した．カチオン樹脂の交換容量は，H 形に再生した樹脂に NaCl 溶液を通水して，イオン交換により溶出した処理水中の H^+ 量（メチルレッド・メチレンブルー混合指示薬を用いて NaOH 溶液で滴定）から算出した．またアニオン樹脂の交換容量は，OH 形に再生した樹脂に NaCl 溶液を通水して，イオン交換により溶出した処理水中の OH^- 量（メチルレッド・メチレンブルー混合指示薬を用いて HCl 溶液で滴定）から算出した^{16), 17)}．

(4) 銅の腐食試験

前節では，BTA 環境（流速 1 ～ 4m/s）で緻密な Cu-BTA 皮膜が形成され，銅の腐食進行は時間に対して対数則に従うこと，また純水環境（BTA 濃度が低下した環境）で CuO 皮膜が形成されて銅の腐食進行は放物線則に従うこと，を報告した．したがって，Cu-BTA 皮膜は CuO 皮膜に比べてより腐食抑制作用が強いため，ここでは形成された皮膜量により銅の腐食を評価する．

試験片は，リン脱酸銅（JIS C1220）の板材（15 × 80 × 0.2mm）を SiC 研摩紙 #1000 で研磨した後アセトン中で超音波洗浄したものを用いた．その試験片を BTA 水溶液 100ml（BTA 濃度 0, 10, 100mg/L）と共にガラス容器（100ml）に封入し，30, 50, 70℃の恒温槽（温度精度 ± 2℃）に 2000 時間放置した．試験片は，カソード還元法^{4), 5)}（窒素脱気 0.1 N-KCl 水溶液，25℃，カソード電流密度 -0.02 mA/cm²）

により皮膜量を求めた。BTA 環境で銅は酸化物及び Cu-BTA からなる多層皮膜^{6), 7)}を形成するが、ここでは還元可能な酸化物の重量を皮膜量として定義した。

(5) イオン交換樹脂の BTA 吸着試験

イオン交換樹脂（5, 10, 50ml）を BTA 水溶液 100ml（BTA 濃度 0, 1000, 3000, 6000, 9000mg/L）と共にガラス容器（200ml）に封入し 10 分間攪拌した後、25℃ 環境に 5, 24, 72 時間静置した。試験水の BTA 濃度は UV により測定した。イオン交換樹脂の BTA 吸着量は初期と試験後における試験水の BTA 濃度差から算出した。使用したイオン交換樹脂は、その骨格にベンゼン環を有するため、試験水に溶出した場合に UV による BTA 濃度測定の影響物質となる。そこで、BTA 濃度 0mg/L 試験水（イオン交換水）での測定値をバックグラウンドとして差し引いて、他の測定値を補正した。また、イオン交換樹脂のイオン交換容量（中性塩分解容量）を滴定法により測定した。イオン交換樹脂は、試験装置のイオン交換器に充填したカチオン樹脂またはアニオン樹脂を用いた。

2.4.2 試験結果

(1) 試験水の水質測定結果

非管理イオン交換系、イオン交換系及びインヒビタ系において、試験水の電気伝導度の経時的变化を図 2-21 に示す。非管理イオン交換系及びインヒビタ系では、電気伝導度は時間の約 1/3 乗に比例して増加した。また、インヒビタ系では、非管理イオン交換系の電気伝導度の約 1/3 であった。これは、BTA の腐食抑制作用により Cu^{2+} の溶出が抑えられたこと、非管理イオン交換系試験装置に比べて約 1/5 の長さの樹脂製フレキシブルホースを使用したこと、による。なお、非管理イオン交換系冷却水の水質分析（試験終了時付近 4500h）では、 Cu^{2+} の他に、Cl, F, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} が検出された（表 2-1）。また、イオン交換系における電気伝導度は常時 0.1mS/m 以下に維持された。

非管理インヒビタ系試験水の BTA 濃度の経時的变化を図 2-22 に示す。BTA 濃度（初期濃度 160mg/L）は、2000 時間で 115mg/L まで低下した後、1 年（8760 時間）あたり約 45mg/L の割合で定常的に低下した。図中の実線は 10000 時間以降も定常的な低下が成立つと仮定して、外挿したものである。また破線は、銅の腐食を抑制できる BTA 濃度の下限値（10mg/L）を示している。これについては後述する。

(2) イオン交換器の性能試験結果

初期に電気伝導度 1.1mS/m の水を供給したイオン交換系試験水の電気伝導度の経時的变化を図 2-23 に示す。電気伝導度は、約 2 時間後に 0.1mS/m に達して、約 5 時間

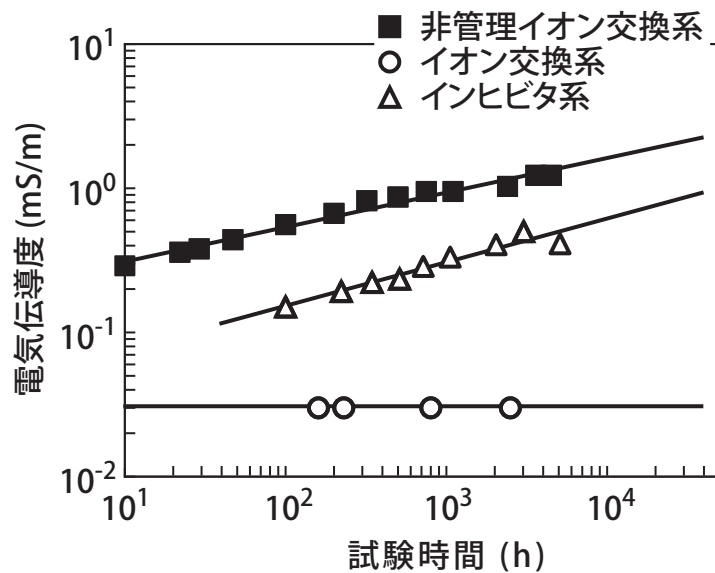


図2-21 試験水の電気伝導度の経時的変化

表2-1 非管理イオン交換系試験水(4500h)の水質分析
(イオン濃度の単位はmg/L).

pH		溶存酸素		電気伝導度
6.9		8.2mg/L		1.23mS/m
Cl ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	S ²⁻
0.1	0.2	0.82	0.1	<0.05
Cu ²⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺
1.3	<0.1	0.1-1	0.1-0.5	0.1-0.5

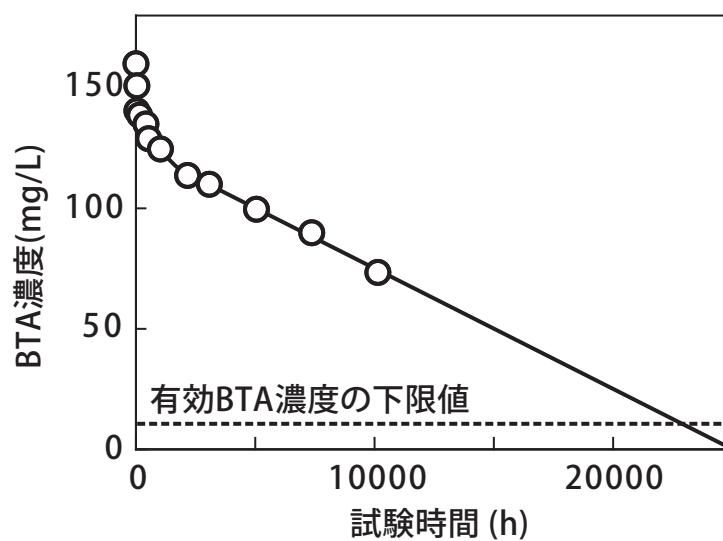


図2-22 非管理インヒビタ系試験水のBTA濃度の経時的変化

後に 0.01mS/m で安定した。

ここで、イオン交換系における時刻 t (分) における試験水の電気伝導度 k (mS/m) は、解析的に式 (2-9) で表される。

$$dk/dt = (k_I - k) \cdot Q/V \quad (2-9)$$

k_I (mS/m) はイオン交換器通水後に最終的に値が安定したときの冷却水の電気伝導度、 Q (L/min) はイオン交換器の通水量、 V (L) は保有水量である。初期条件として、初期の試験水の電気伝導度 k_0 (mS/m) を用いて、式 (2-8) の微分方程式を解くと、式 (2-10) が得られる。

$$k = k_I + (k_0 - k_I) \cdot \exp(-Q/V \cdot t) \quad (2-10)$$

図中の実線で示した解析結果 ($k_0=1.1$ mS/m, $k_I=0.01$ mS/m, $Q=1.6$ L/min, $V=75$ L) は、上記実験結果と一致した。なお、図中の破線は、実機の冷却系で採用したイオン交換器 (樹脂量 1L) を用いて、20mS/m の水道水を供給した場合 ($k_0=20$ mS/m, $k_I=0.01$ mS/m, $Q=1.0$ L/min, $V=75$ L) の解析結果を示す。これについては後述する。

20mS/m の水道水を原水として、イオン交換器通水量と処理水の電気伝導度の関係を図 2-24 に示す。イオン交換樹脂の交換容量は、一般に単位樹脂あたりの交換基の総量として表されるが^{16), 17)}、ここでは、簡易的に原水の電気伝導度と貫流点 (イオンの漏洩が急激に増加し始める点) までの通水量の積と定義した。貫流点は、通水量 165L の点であり、交換容量は $3300(\text{mS/m}) \cdot \text{L/L-Resin}$ ($=20\text{mS/m} \times 165\text{L/L-Resin}$) と算出された。

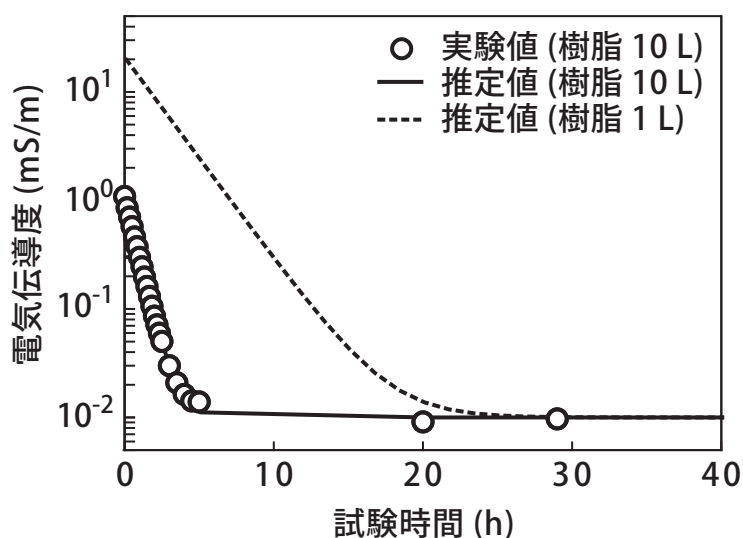


図2-23 高電気伝導度水を供給した場合のイオン交換系試験水の電気伝導度の経時的変化

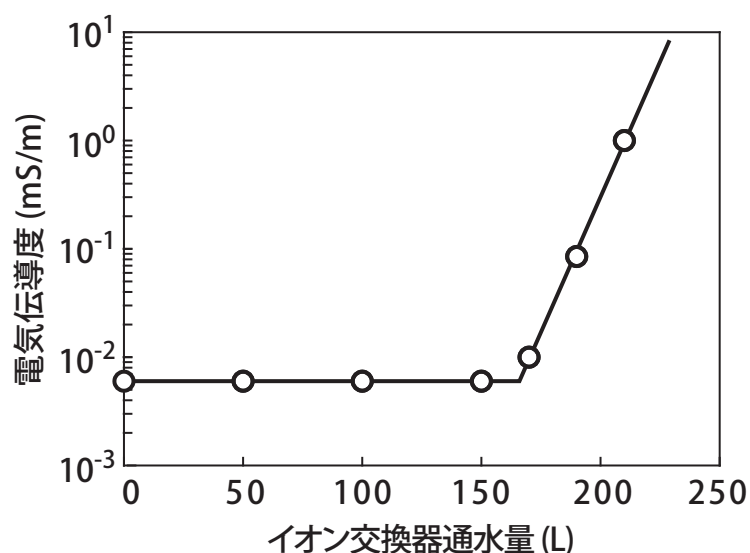


図2-24 イオン交換器通水量と処理水の電気伝導度の関係

(3) イオン交換樹脂の性能試験結果

イオン交換系の試験装置から採取したイオン交換樹脂の交換容量の経時的変化を図2-25に示す。交換容量の対数値は、式(2-11)に示すように時間に比例して低下した。

$$V_e = C \cdot R \exp [t] \quad (2-11)$$

ここで、 C は定数である。これは、交換容量 $V_e(\text{meq/ml})$ が残存率 $R(\%/ \text{年})$ を底とする時間 $t(\text{年})$ の指数関数で表されるという報告¹⁷⁾と一致した。図中のデータを式(2-11)にあてはめて、カチオン樹脂の交換容量の残存率は約90%/年、アニオン樹脂の交換容量の残存率は約80%/年となった。これは、カチオン樹脂は、酸化により主鎖が切断さ

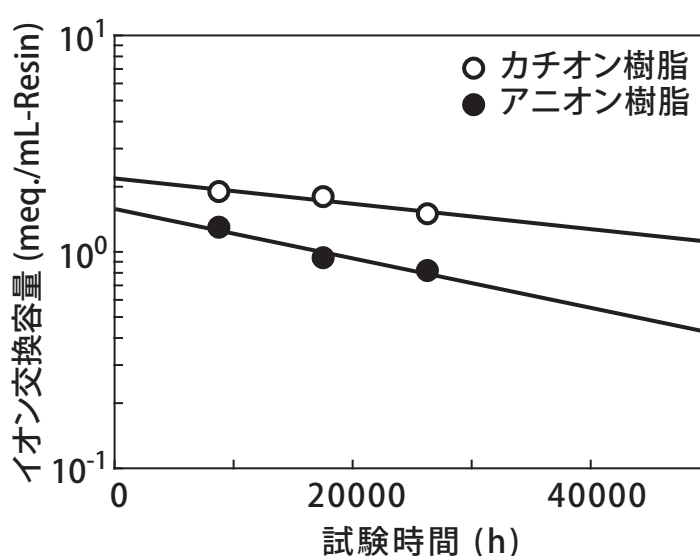


図2-25 イオン交換系イオン交換樹脂の交換容量の経時的変化

れ架橋度が低下するが交換基の脱落がないため、交換容量は低下し難い。一方、アニオン樹脂は、酸化により交換基の4級アンモニウム基が順次塩基度の低いアミン型に変わるため、交換容量が低下し易い^{16), 17)}ことから説明できる。

(4) 銅の腐食試験結果

BTA 濃度 0mg/L 試験水（イオン交換水）に浸せきした試験片は、全面黒色皮膜で覆われており、XRD により CuO であることを確認した。それ以外の銅試験片は、いずれも試験前と同じ光沢を有しており、外観に変化は認められなかった。ただし、その表面には極めて薄い Cu-BTA 皮膜が形成されているものと推定される⁶⁾。銅試験片の皮膜量に及ぼす BTA 濃度の影響（一例として 50℃環境）を図 2-26 に示す。皮膜量は、BTA 濃度 10mg/L 以上で BTA 濃度及び温度（30～70℃）に依存せず一定値を示した。静水環境において銅の腐食抑制に寄与する有効 BTA 濃度は 10mg/L 以上といえる。なお、図中に併記した流速 2～4m/s 環境（33～40℃，2335 時間後）において、銅の皮膜量は流速に依存せず一定値を示した。

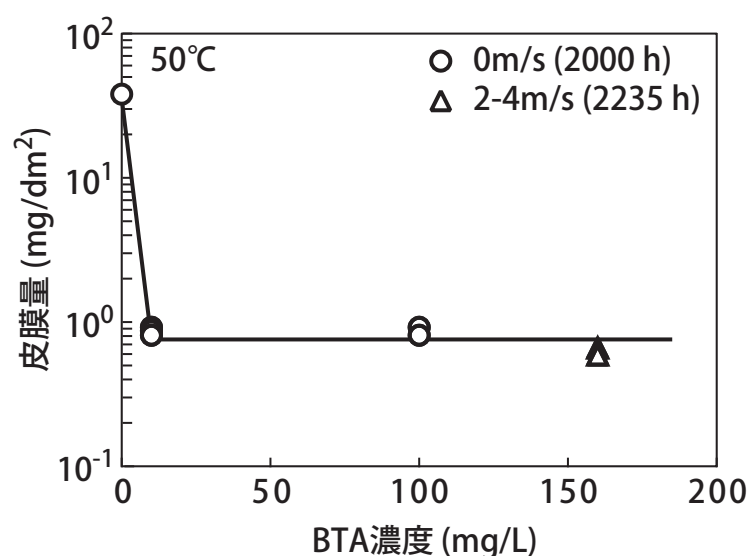


図2-26 銅試験片の皮膜量に及ぼすBTA濃度の影響

(5) BTA の吸着試験結果

イオン交換樹脂に対する BTA 吸着等温線（25℃）を図 2-27 に、またイオン交換樹脂の交換容量に及ぼす BTA 吸着量の影響を図 2-28 に示す。イオン交換樹脂の BTA 吸着量は放置時間と共に増加したが 72 時間後までに飽和したため、ここでは 72 時間放置後のデータを用いて整理した。図 2-27 及び図 2-28 において、イオン交換樹脂（5，10，50ml）と BTA 水溶液 100ml（BTA 濃度 1000，3000，6000，9000mg/L）の組

合わせによる全てのデータが同一曲線で表されたことから、BTA はイオン交換樹脂に平衡吸着することが確認された。アニオン樹脂の BTA 吸着量は、カチオン樹脂の BTA 吸着量に比べて約 10 倍多く、これに伴いアニオン樹脂のイオン交換容量が低下した。BTA はカチオン樹脂には物理吸着、アニオン樹脂には物理吸着に加えて化学吸着していると推定される。これは、カチオン樹脂の吸着等温線がイオン交換基を持たない合成吸着剤^{16), 17)}の吸着等温線と類似していること、また BTA が $C_6N_3H_5 \rightarrow C_6N_3H_4^- + H^+$ で表されるように水中で解離してイオン化していること⁶⁾、による。

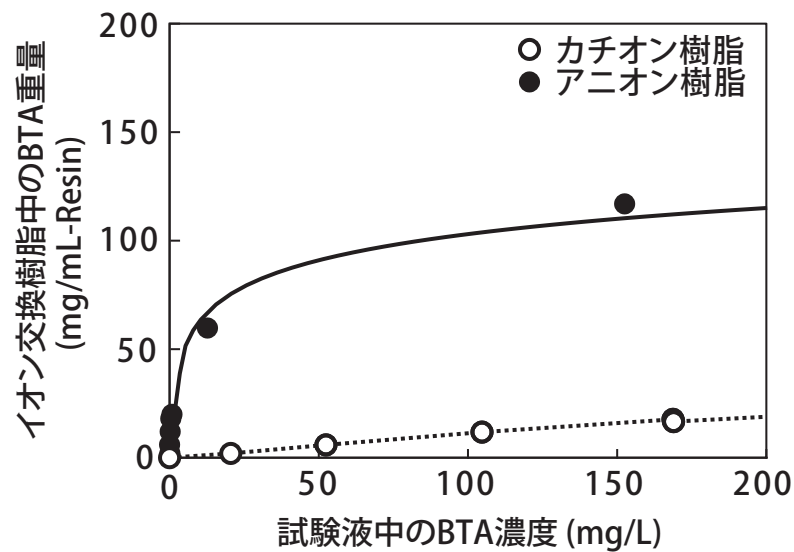


図2-27 イオン交換樹脂に対するBTA吸着等温線

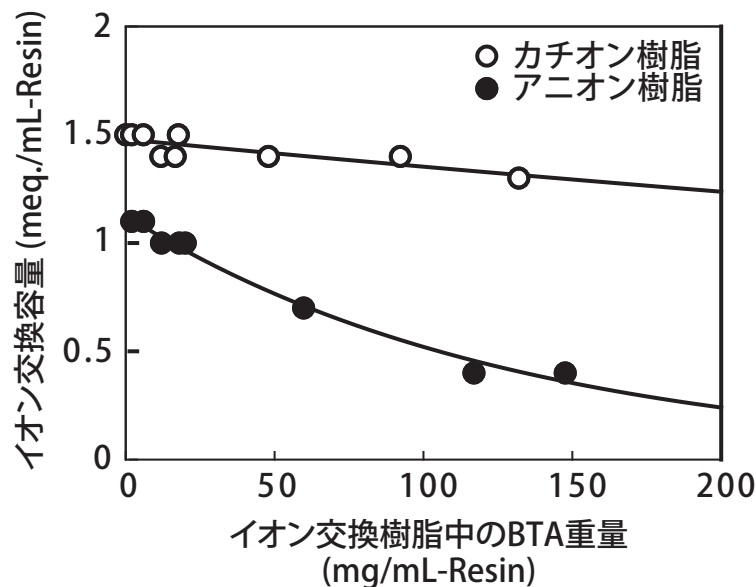


図2-28 イオン交換樹脂の交換容量に及ぼすBTA吸着量の影響

2.4.3 考察

(1) イオン交換器を用いた冷却系

冷却水の電気伝導度の増加は、主として水冷ジャケットからの Cu^{2+} の溶出に加えて、樹脂製フレキシブルホースからの含有成分 (Cl^- , F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} など) の溶出に起因する。これらの溶出イオンは、イオン交換器に充填されているイオン交換樹脂により H^+ または OH^- にイオン交換される。一方、イオン交換樹脂は、長期にわたり使用すると熱酸化により交換容量が低下 (イオン交換基が脱落及び低級化) する。したがって、イオン交換器の寿命は、冷却水のイオン溶出量がイオン交換樹脂の残存交換容量を超過した時点である。

イオン交換系におけるイオン交換器の寿命推定線図を図 2-29 に示す。図中で初期のイオン交換樹脂の交換容量は、図 2-24 から求めた値 $3300\text{mS/m} \cdot \text{L/L-Resin}$ を採用した。また、交換容量の残存率は、図 2-25 から求めた値を補正して $70\%/ \text{年}$ を採用した。これは、まずアニオン樹脂及びカチオン樹脂の残存率を $80\%/ \text{年}$ とし、さらに設定水温が最も高い空冷熱交換器 (水冷熱交換器に比べて水温が約 10°C 高い) を採用した場合にイオン交換容量が熱酸化により $1.5 \text{ 倍} / 10^\circ\text{C}^{17)}$ の割合で低下すると仮定して補正した値である。

非管理イオン交換系では、主として水冷ジャケットや樹脂製フレキシブルホースからのイオン溶出により試験水の電気伝導度が上昇する。そこで、冷却水のイオン溶出量を、

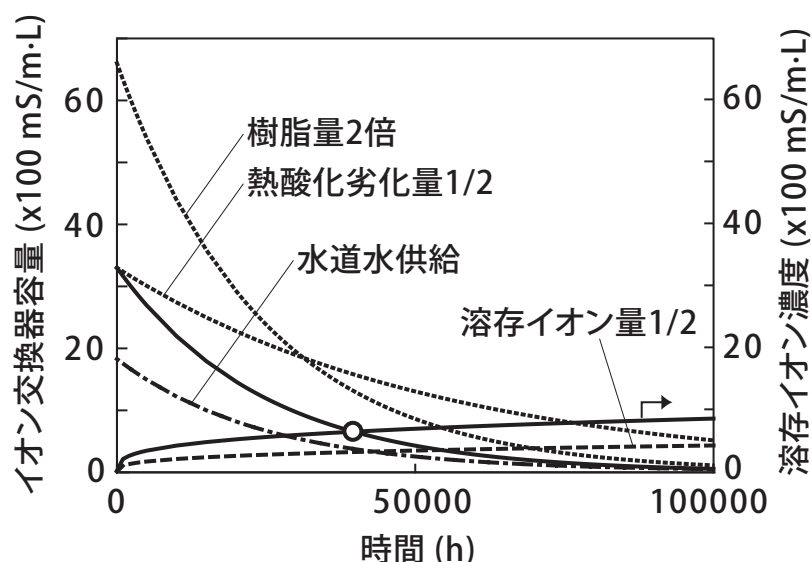


図2-29 イオン交換系におけるイオン交換器の寿命推定線図
(○は標準システムにおけるイオン交換器の寿命)
(記載ないものはイオン交換水供給)

簡易的に電気伝導度と試験水の保有水量の積と定義した。図中の冷却水のイオン溶出量は、図 2-21 に示した非管理イオン交換系における試験水のイオン溶出量を 10 倍した値を採用した。これは、実機の冷却系の樹脂製フレキシブルホースの接水面積が試験装置の樹脂製フレキシブルホースの接水面積に比べて約 10 倍であることによる。

以上より、イオン交換器の交換時期は、イオン交換樹脂の残存交換容量曲線と冷却水のイオン溶出量曲線の交点で表され、実際の冷却系で採用した樹脂量 1L のイオン交換器で 39000 時間（4.4 年）となった（図中○印）。さらに、現行の冷却系に比べて樹脂量 2 倍（2L）のイオン交換器の採用により 54000 時間（6.1 年）、イオン溶出量 1/2 の樹脂製フレキシブルホースの採用により 54000 時間（6.1 年）、熱酸化劣化 1/2 のイオン交換樹脂の採用により 76000 時間（8.6 年）となった。実機の冷却系では樹脂製フレキシブルチューブとしてイオン溶出の少ない樹脂材料が既に採用されていること、また熱酸化劣化を抑制した汎用のイオン交換樹脂がないこと、から交換時期を延長するためには大型イオン交換器の採用が有効といえる。ただし、採用にあたっては大型のイオン交換器を設置するスペースを確保する必要がある。

以上ではイオン交換水を供給することを前提としたが、水道水を供給する方法、すなわち冷却系内のイオン交換器で水道水を処理する方法も考えられる。樹脂量 1L のイオン交換器を採用し、20mS/m の水道水（75L）を供給した場合、イオン交換器の交換容量は約 45%（ $=1500/3300 \text{ mS/m} \cdot \text{L}$ ）低下する。イオン交換器の交換時期は、純水を供給した場合に比べて短く、27000 時間（3.0 年）となる（図 2-29）。この方法は、計算機室でイオン交換水を準備するのが困難な場合に有効な方法であるが、水道水を供給するために水冷ジャケットの腐食が進行することが懸念される。銅の腐食量は電気伝導度の上昇に伴い増大すること¹⁸⁾、また銅の孔食発生は初期における冷却水の水質に影響されること¹⁴⁾、が報告されている。ただし、冷却水の電気伝導度は、図 2-23 の破線で示したように約 13 時間後に 0.1mS/m に達して、約 1 日後に 0.01mS/m で安定すると予測される。水道水の処理期間、すなわち浸せき期間が 0.5 日～1 日程度であれば、水冷ジャケットの腐食はほとんど進行しないと考えられる。

(2) インヒビタを用いた冷却系

インヒビタ系において、図 2-22 に示したように試験水の BTA 濃度は、初期の 2000 時間で 115mg/L まで低下した後、1 年あたり約 45mg/L の割合で定常的に低下した。これは、初期には銅表面に新たに Cu-BTA 多層皮膜を形成するために、その後では皮膜の欠陥部を補修するために BTA を消費したことによる。図 2-26 に示したように、静水環境において銅の腐食抑制に寄与する有効 BTA 濃度は 10mg/L 以上である。また、流

速 2 ～ 4m/s の環境でも、静水環境と同等の Cu-BTA 多層皮膜が形成され、その皮膜量は流速に依存せず一定値を示した。これより、4m/s 以下の流水環境における有効 BTA 濃度は、静水環境と同じく 10mg/L 以上であると考えられる。この有効 BTA 濃度は、インピーダンス法により Cu-BTA 皮膜の安定性を検討した Zhuo らの結果¹⁹⁾と一致した。以上より、BTA の補給期間は、冷却水の BTA 濃度曲線が有効 BTA 濃度の下限値 10mg/L に達する 23000 時間 (2.6 年) となった (図 2-22)。

初期に供給水として高濃度 BTA 水溶液を採用すれば、BTA の補給期間をさらに延長することができる。ただし、BTA は水質汚染の指標である COD (化学的酸素要求量) が高く、生分解性が低い (環境中に放出されると長時間蓄積する可能性が高い)²⁰⁾。冷却水に高濃度 BTA 水溶液を採用する場合は、適切な環境管理が要求される。

上記のイオン交換系、及びインヒビタ系の腐食抑制技術に基づき、間接水冷大型計算機を開発・製品化した。この大型計算機は、定期的に冷却水のメンテナンスを行うことにより耐用年数である 10 年間にわたり問題なく稼動させることができた。

(3) イオン交換器－インヒビタを共存させた冷却系

イオン交換系及びインヒビタ系では、耐用年数である 10 年の間にイオン交換系ではイオン交換樹脂の交換、またインヒビタ系では BTA の補充を数回実施する必要がある。そこで、メンテナンスフリー冷却系としてイオン交換－BTA インヒビタ共存系を検討した。この方式は、冷却水中で BTA が消費されるとイオン交換樹脂中から BTA を徐々に放出することにより、冷却水中の BTA 濃度を維持できる。さらに、BTA 吸着によりイオン交換樹脂の交換容量の一部は低下しても、残りの交換容量により冷却水中の腐食性イオンを除去できる。

まず、イオン交換樹脂を十分な量の BTA 濃度 160mg/L 水溶液に予め浸せきさせる。図 2-27 の BTA 吸着等温線から明らかなように、カチオン樹脂には約 20mg/ml-Resin 及びアニオン樹脂に約 110mg/ml-Resin の BTA が吸着する。このように前処理したイオン交換樹脂 (樹脂量 1L) をイオン交換器に入れ、さらに冷却水として濃度 160mg/L の BTA 水溶液を供給する。イオン交換－インヒビタ共存系を適用した実機の冷却系において、冷却水の BTA 濃度の経時的変化を推定した結果を図 2-30 に示す。また、イオン交換樹脂を共存させない場合、すなわちインヒビタ系の結果も併記した。この推定線は、冷却水の BTA 濃度曲線 (図 2-22)、及びイオン交換樹脂の BTA 吸着等温線 (図 2-27) を連成させて算出した。これより、イオン交換－インヒビタ共存系は、冷却水の BTA 濃度が銅の腐食抑制に寄与する有効 BTA 濃度の下限値 10mg/L に達する 88000 時間 (10.0 年) までは管理不要である。

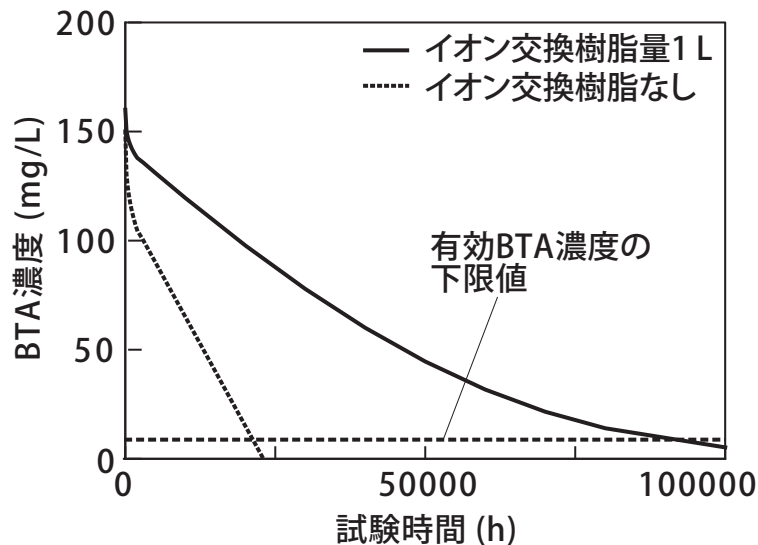


図2-30 イオン交換－インヒビタ共存系試験水のBTA濃度の推定

以上のことから、イオン交換－インヒビタ共存系（イオン交換樹脂 1L）は、イオン交換樹脂に平衡吸着させた BTA を冷却水中に徐々に放出させることにより、耐用年数（10 年）にわたり BTA 濃度を有効 BTA 濃度の下限値以上に維持できる。この方法は、イオン交換系の構造を変更することなく、イオン交換器に BTA を吸着させたイオン交換樹脂を入れるだけで実現できる。また、カチオン樹脂と同程度の BTA 吸着能力を有する合成吸着剤^{16), 17)}でも同様の効果を得ることができる。このイオン交換器とインヒビタを共存させた腐食抑制技術は、構造上またはコスト上の制約により冷却系の管理が困難である計算機に対して特に有効な技術である。

2.5 まとめ

間接水冷計算機では、高流速環境で耐食性があると推定された純水及びインヒビタを添加した純水を用いた環境について、水冷ジャケットを対象に銅の腐食挙動を評価し、耐用年数後の腐食深さを予測した。さらに、純水を用いた系及びインヒビタを添加した純水を用いた系の冷却水の水質管理方法を確立した。これにより、高流速環境での銅製水冷ジャケットの腐食を長期にわたり抑制できる間接水冷計算機の冷却システムを実現した。

イオン交換系及びインヒビタ系の腐食抑制技術を採用した水冷大型計算機を開発・製品化し、定期的にメンテナンスを行うことにより耐用年数である 10 年間にわたり問題なく稼動することを実証した。以下、本章で検討した結果を述べる。

(1) イオン交換系では、流速 4 m/s でも銅表面にち密な CuO 皮膜が形成され、銅の

腐食進行は放物線則に従う．並行流における銅の腐食深さは $d(\mu\text{m}) = 0.029 t(\text{h})^{0.4} v(\text{m/s})^{0.28}$ で表される．インヒビタ系では，流速 4 m/s でも銅表面にち密な Cu-BTA 皮膜が形成され，銅の腐食進行は対数則に従う．並行流における銅の腐食深さは $d(\mu\text{m}) = 0.0034 \ln t(\text{h})$ で表される．いずれの系でも，噴流における腐食深さの加速は認められなかった．

- (2) 非管理系では，銅表面に形成された不均一な CuO 皮膜が流速 1 m/s 以上ではく離して局在するため，銅の腐食進行は直線則に従う．銅の腐食深さは $d(\mu\text{m}) = 0.0016 t(\text{h})^{1.0} v(\text{m/s})^{0.38}$ で表される．また，噴流における銅の腐食深さは，並行流における銅の腐食深さに比べて約 2 倍になった．
- (3) 銅のエロージョン・コロージョンに対する限界流速はイオン交換系やインヒビタ系では 4m/s 以上，非管理系では 1m/s であり，腐食性の弱いイオン交換系やインヒビタ系で高流速環境における銅の腐食が抑制されることを明らかにした．耐用年数（10 年）後の腐食深さは，流速 4 m/s のイオン交換系では $4\mu\text{m}$ ，インヒビタ系では $0.04\mu\text{m}$ となった．
- (4) 流速 4 m/s の非管理系では，耐用年数（10 年）後の腐食深さは $480\mu\text{m}$ となった．管理されずに電気伝導度が経時的に増加した非管理系では水冷ジャケットの腐食障害が発生する恐れがあり，冷却系の長期耐食性を確保するためには冷却水を定期的に管理することが不可欠であることを明らかにした．
- (5) イオン交換系では，イオン交換樹脂の交換容量の低下と腐食性イオンの溶出を考慮してイオン交換器の寿命推定法を確立した．対象とした冷却系では，4 年ごとにイオン交換樹脂を交換する必要があることを明らかにした．
- (6) インヒビタ系では，BTA 濃度の低下と銅腐食に対する有効 BTA 濃度の下限値（10mg/L）を考慮してインヒビタの寿命推定法を確立した．この冷却系では，2 年ごとに BTA を追加補給する必要があることを明らかにした．
- (7) イオン交換－インヒビタ共存系は，イオン交換樹脂に平衡吸着させた BTA を冷却水中に徐々に放出させることにより，耐用年数（10 年）にわたり BTA 濃度を有効 BTA 濃度以上に維持できる．この方法は，イオン交換系の構造を変更することなく，イオン交換器に BTA を吸着させたイオン交換樹脂を入れるだけで実現できる．

2.6 参考文献

- 1) F. L. LaQue, "Marine Corrosion", p266, John Wiley & Sons, New York (1975).
- 2) K. D. Efrid, Corrosion, 33, 3 (1977).

- 3) 日本伸銅協会編, "銅および銅合金の基礎と工業技術", p508, 日本伸銅協会 (1994).
- 4) S. J. Krumbein, B. Newell and V. Pascucci, Journal of Testing and Evaluation, 17, 357 (1989).
- 5) Sub-committee for Cathodic Reduction of Copper Oxide Film in the Japan Society of Corrosion Engineering, Zairyo-to-Kankyo, 53, 472 (2004).
- 6) 能登谷武紀, "ベンゾトリアゾール系インヒビターの腐食抑制作用機構およびその適用", 日本防錆技術協会 (1986).
- 7) N. Morito and O. Suetaka, J. Jpn. Inst. Met., 36, 1131 (1972).
- 8) 日本規格協会編, "JIS ハンドブック環境測定", p1323, 日本規格協会 (1986).
- 9) H. Matsuoka, Y. Taniguchi and T. Hata, Boshoku Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 19, 383(1970).
- 10) Y. Torigoe, T. Ichino and Y. Nakano, Boshoku Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 28, 343 (1979).
- 11) M. Matsumura, Y. Oka, S. Okamoto, H. Furuya, Laboratory Corrosion Tests and Standard, ASTM STP 866, 358 (1985).
- 12) 国立天文台編, "理科年表", 第 77 冊, 丸善 (2003).
- 13) K. Tanno, K. Iwasaki, S. Watanabe and N. Kawashima, THE HITACHI HYORON, 52, 1037 (1970).
- 14) Y. Yamada, M. Sakai, O. Seri, I. Toda and M. Iizuka, Proc. 48th Japan Conf. Materials and Environments, JSCE, 169 (2001).
- 15) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Cebelcor (1974).
- 16) 三菱化学編, "イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル", 三菱化学 (2000).
- 17) オルガノ編, "イオン交換樹脂その技術と応用", オルガノ (1986).
- 18) K. Ito, K. Ohashi, T. Honda and K. Kasai, Zairyo-to-Kankyo, 44, 453 (1995).
- 19) Zhuo Guo-ding, Feng Yiqu and Takanori Notoya: Boshoku Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 39, 361 (1990).
- 20) T. Koito and K. Hirano, NEC TECHNICAL JOURNAL, 57, 81 (2004).

第3章 銅配線及びポリイミド絶縁膜の腐食評価と腐食抑制技術

3.1 序論

直接液冷計算機では、LSI チップを冷却液に浸せきして直接冷却する。冷却液としては、(a) 冷却性能、(b) 電氣的絶縁性、(c) 化学的安定性、(d) 接液材料との適合性、さらに (e) 安全性や環境影響に優れていることが要求される。これらの要求を満たす冷却液として、電子部品の加熱冷却媒体として使用実績のあるフッ素系不活性冷媒が候補として挙げられた。

フッ素系不活性冷媒は、C-F 結合を基本構造にもち（例として C_6F_{14} の構造を図 3-1 に示す）、化学的に安定な上に電氣的絶縁性及び熱伝達性に優れた物質である。その組成により沸点が $50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ のものまで 10 数種類があり¹⁾、沸点に応じて各々リキッドバーンインテスト²⁾、サーマルショックテスト³⁾、はんだリフロー⁴⁾などの装置の加熱冷却媒体として使用されている。またサイリスタ⁵⁾や液冷コンピュータ⁶⁾の冷却媒体としても使用されており、電子部品・装置の冷却に有用な冷媒といえる。本研究では、直接液冷方式のうち冷却能力の高い沸騰冷却方式を採用することを前提として、LSI チップの許容上限温度（通常 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ）以下の沸点を有するフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} （沸点 56°C ）について検討した。

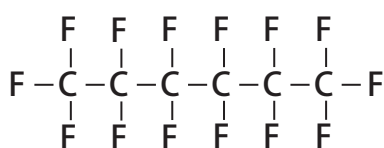


図 3-1 フッ素系不活性冷媒の構造
(例として C_6F_{14})

本研究は、大型計算機の冷却系を対象とするが、同様の冷却系の構成であるサーバや PC にも適用できる。計算機では配線基板の配線材料として銅、また配線基板の薄膜電極層の絶縁膜としてポリイミドが使用されている。これらの実装材料をフッ素系不活性冷媒中に浸せきした場合、わずかな銅の腐食及びポリイミドの特性劣化も電気特性の低下につながり、それに伴い計算機の機能が低下することが考えられる。そこで、フッ素系不活性冷媒中における銅の腐食要因と考えられている微量水分、酸素⁷⁾の挙動を把

握した上で、銅の腐食に及ぼす温度、水分、酸素の影響について検討し、フッ素系不活性冷媒中での金属の腐食メカニズムを解明した。また、フッ素系不活性冷媒中での浸せきが及ぼすポリイミドの化学的及び機械的特性変化を調べ、フッ素系不活性冷媒中でのポリイミドの劣化メカニズムを解明した。これらの結果に基づき、フッ素系不活性冷媒中における銅の腐食やポリイミドの劣化に対する抑制技術を確立した。

3.2 フッ素系不活性冷媒について

3.2.1 成分及び分子構造

フッ素系不活性冷媒は全て C-F 結合を基本構造としているが、その成分からは (a) C, F のみで構成されるもの、(b) C, F の他に N, O を含むものに、また構造からは (a) 直鎖状構造、(b) 枝分れ構造、(c) 環式構造に、さらに結合の数からは (a) 飽和化合物、(b) 不飽和結合を含む化合物に分類することができる。

ここでは、フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} として住友 3M 社製のフロリナートTM (以下 TM は省略する) FC-72 を採用した。フロリナート FC-72 の代表的特性を表 3-1¹⁾ に示す。比較として、水の特性も合わせて示す。フッ素系不活性冷媒は本質的には不活性とさ

表 3-1 フッ素系不活性冷媒の代表的特性
(例として住友 3M 社製フロリナート FC-72)¹⁾

化学式	C_6F_{14}	H_2O
沸点 (°C)	56	100
密度 (25°C) (kg/m ³)	1680	997
動粘度 (25°C) (cSt)	0.4	0.9
比熱 (25°C) (J/(kgK))	1050	4180
熱伝導度 (25°C) (W/(mK))	0.059	0.059
表面張力 (mN/m)	12	72
体積抵抗 (Ω -m)	1.0×10^{13}	1.8×10^5
溶存水分量 (mg/kg)	10	-
溶存酸素量 (ml-gas/L-liquid)	480	220

れているが、特に不飽和化合物や、C, F 以外の元素を含むものなどでは、熱分解により有害物や有毒物を発生する可能性がある。C₆F₁₄ は、最も化学結合力の強い C-F 結合のみを成分とした直鎖状飽和化合物であるため、フッ素系不活性冷媒の中でも特に安定な化合物といえる。

受入れフッ素系不活性冷媒 C₆F₁₄ の成分、組成、構造を、ガスクロマトグラフ / 質量分析計（日立製 163-TCD / 電子科学製 EMD-05CG, 以下 GC/MS と記す）、フーリエ変換赤外分光光度計（パーキンエルマー製 1640, 以下 FT-IR と記す）、核磁気共鳴分析計（日立製 R-90H FT-NMR, 以下 NMR と記す）により調べた。結果を図 3-2 ～ 3-4 に示す。受入れフッ素系不活性冷媒の GC-RTIC（Reconstructed Total Ion Chromatogram）クロマトグラムにより分離したフラグメントイオンを測定した結果を図 3-2 に示す。6 種のピークが観察されたことから、受入れフッ素系不活性冷媒は 6 成分で構成されている。受入れフッ素系不活性冷媒の IR スペクトルは、1200cm⁻¹ ～ 1300cm⁻¹ の強い特性吸収をはじめ標準サンプル CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃（組成式 C₆F₁₄）のスペクトルと一致した（図 3-3）。なお、不純物のスペクトルは観察されなかった。さらに、フッ素系不活性冷媒の構造を NMR を用いて調べた結果（図 3-4）、ノーマルスペクトルでは 3 種類のメインピークと不純物によるピークが観察された。そのケミカルシフトから鎖状アルキル基末端の CF₃ 基が存在することが判明した。図 3-2 に示した GC/MS により得られた (1) ～ (6) の各保持時間ごとの質量、及び NMR の結果から推定される成分を表 3-2 に示す。フッ素系不活性冷媒は主成分 C₆F₁₄ が約 94%、その他に炭素数が 4 あるいは 5 の飽和化合物が残り 6% を占める。また、イオンクロマトグラフ（DIONEX 製 2010i, 以下 IC と記す）によりフッ素系不活性冷媒中の各種イオン分析、また高周波誘導結合プラズマ発光分光

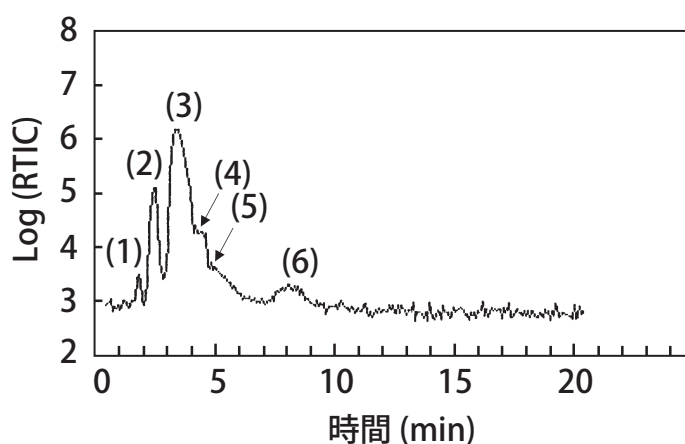


図3-2 受入れフッ素系不活性冷媒C₆F₁₄のGC/MS RTICクロマトグラム

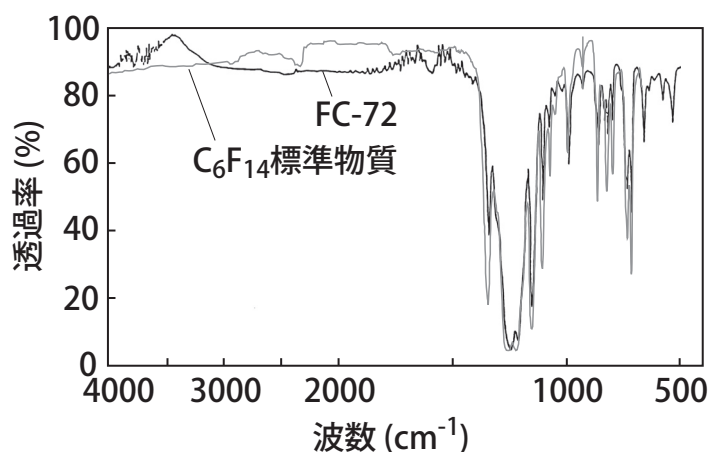


図3-3 受入れフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} の赤外吸収スペクトル

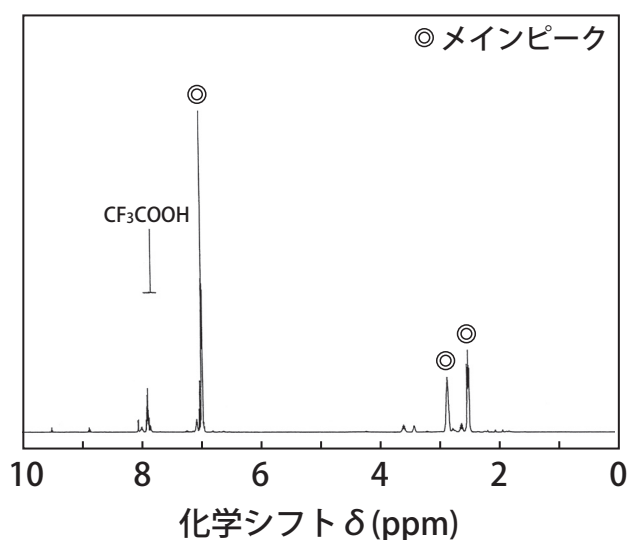


図3-4 受入れフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} の ^{19}F -NMRスペクトル

分析計（日立製 306，以下 ICP と記す）により金属分析を行った結果，全ての項目で検出限界以下であり，遊離フッ素イオンは検出されなかった。

以上のことから，受入れフッ素系不活性冷媒は C_6F_{14} を主成分とした非常に安定な化合物であると考えられる。

3.2.2 溶存水分量

フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中の飽和溶存水分量は 10mg/kg と報告されている¹⁾。11個の異なるロットの受入れフッ素系不活性冷媒に対して，その水分量をカールフィッシャ水分計（京都電子製 MKC-210）で測定した（図 3-5）。溶存水分量は室温で約 5 ～ 12mg/kg（平均値 7.5 mg/kg）の範囲にあり，カタログ値と同等の値を示した。

表3-2 受入れフッ素系不活性冷媒C₆F₁₄の成分

	質量数	成分比	組成	構造	名称
(1)	238	0.39	C ₄ F ₁₀	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & & \\ & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{F} & \\ & & & & & & \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & & \end{array} $	Decafluoro butane
(2)	288	5.04	C ₅ F ₁₂	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \\ & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{F} \\ & & & & & & \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \end{array} $	Dodecafluoro pentane
(3)	338	94.05	C ₆ F ₁₄	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{F} \\ & & & & & & \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \end{array} $	Tetradecafluoro hexane
(4)	288	0.30	C ₅ F ₁₂	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & & \\ & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{F} & \\ & & & & & & \\ & \text{F} & & \text{F} & \text{F} & & \\ & & \text{F}-\text{C}-\text{F} & & & & \\ & & & & & & \\ & & \text{F} & & & & \end{array} $	2-trifluoromethyl-1,1,1,2,3,3,4,4,4-nonafluoro butane
(5)	338	0.07	C ₆ F ₁₄	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \\ & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{F} \\ & & & & & & \\ & \text{F} & & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \\ & & \text{F}-\text{C}-\text{F} & & & & \\ & & & & & & \\ & & \text{F} & & & & \end{array} $	2-trifluoromethyl-1,1,1,2,3,3,4,4,4,5,5,5-undecafluoro pentane
(6)	338	0.15	C ₆ F ₁₄	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \\ & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{F} \\ & & & & & & \\ & \text{F} & \text{F} & & \text{F} & \text{F} & \\ & & & \text{F}-\text{C}-\text{F} & & & \\ & & & & & & \\ & & & \text{F} & & & \end{array} $	3-trifluoromethyl-1,1,1,2,2,3,4,4,4,5,5,5-undecafluoro pentane

沸騰冷却方式の直接液冷システムでは、フッ素系不活性冷媒 C₆F₁₄ の液温は最高で 56℃（沸点）になることが予想される。一般に液体－液体の溶解度は、温度と共に高くなることから、フッ素系不活性冷媒の溶存水分量の温度依存性を検討した。フッ素系不活性冷媒 C₆F₁₄ の飽和溶存水分量の温度依存性を図 3-6 に示す。比較として C₈F₁₆O（フロリナート FC-75，沸点 102℃）の結果を共に示す。フッ素系不活性冷媒 C₆F₁₄ の飽和溶存水分量は、15 mg/kg（25℃）とカタログデータ¹⁾ に比べて高い値を示した。また、フッ素系不活性冷媒 C₆F₁₄ の飽和溶存水分量は、沸点 56℃以下の範囲でフッ素系不活性冷媒 C₈F₁₆O の値とほぼ一致した。C-F 結合を基軸としたフッ素系不活性冷媒 C₈F₁₆O は、溶解度パラメータ⁸⁾ の値 δ=4.4 が C₆F₁₄ の値 δ=5.8 と近接していることから、C₆F₁₄ と同

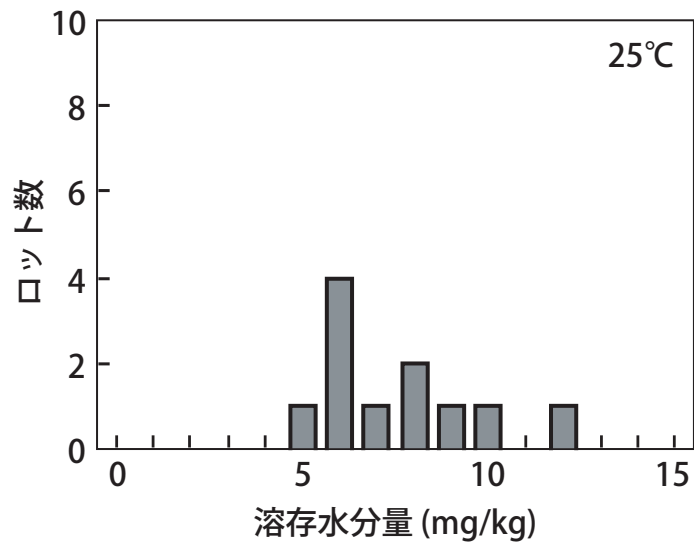


図3-5 受入れフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} の溶存水分量のロット間ばらつき

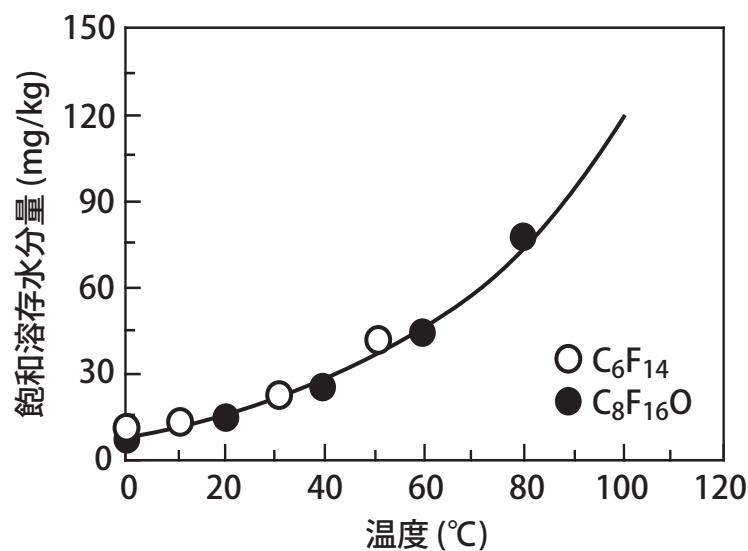


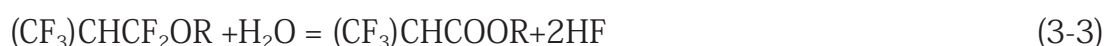
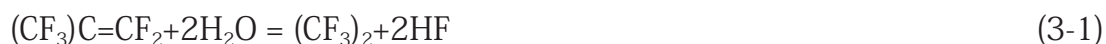
図3-6 受入れフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 及び $C_8F_{16}O$ の飽和溶存水分量の温度依存性

程度の溶解度特性であると考えられる。フッ素系不活性冷媒の飽和溶存水分量として図3-6の測定値を採用した（例えば25°Cで15mg/kg）。なお、沸点以上の溶存水分量は、沸点102°Cの $C_8F_{16}O$ と同様の溶解度特性を有するならば100°Cでは約120mg/kgもの水分が溶存すると推定できる。ここで、圧力はその温度のフッ素系不活性冷媒の蒸気圧（80°Cで2.2気圧、100°Cで4気圧）¹⁾に保持されると仮定した。

3.2.3 熱分解特性

フッ素系不活性冷媒が熱分解すると、腐食性でかつ有毒な HF、猛毒の PFIB (Perfluoroisobutylene, 化学式: $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$) など低分子化合物が発生することが報告されている⁹⁾⁻¹¹⁾。これらが発生すると、腐食による装置の損傷、人体及び環境への影響などの問題が生じる。人体及び環境への影響などに関しては次節で述べることにし、ここではフッ素系不活性冷媒の熱分解機構について述べる。

フッ素系不活性冷媒の熱分解性に関する研究は少ない。Steunenbergh は、数種類のフッ素系不活性冷媒について 1300℃での熱分解試験について報告している⁹⁾。本研究で対象としている 100℃以下の温度の熱分解挙動については言及されていない。追立は、変圧器の冷却を対象としてフッ素系不活性冷媒 $\text{C}_8\text{F}_{16}\text{O}$ (フロリナート FC-75, 沸点 102℃) について、180℃～380℃での熱分解試験を行い、分解生成物である低分子化合物の発生量について検討した¹⁰⁾。また、Turbini らは、フッ素系不活性冷媒として $(\text{C}_5\text{F}_{11})_3\text{N}$ (フロリナート FC-70, 沸点 215℃) 中に水が存在すると分解が起こり、HF 及び PFIB が発生することを指摘し、そのメカニズムを以下のように説明した¹¹⁾。 $(\text{C}_5\text{F}_{11})_3\text{N}$ (いわゆるパーフロロアミン) は、大気開放系で沸点以上の温度でごく一部が分解し、第一段階としてパーフロロイミンと飽和フッ化炭素が生成される。同時に不飽和フッ化炭素の一種である PFIB が発生し、式 (3-1) ～式 (3-3) に示すように H_2O あるいは (アルコール + H_2O) と接触することにより、HF も発生する。



このようにして生成した HF は、初期に発生したパーフロロイミンに作用して逐次 HF の発生を促進することから、高温環境下において $(\text{C}_5\text{F}_{11})_3\text{N}$ は水分が存在すると熱分解が加速されることがわかる。

フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} に関しては、熱分解特性についての報告は見当たらない。MSDS (製品安全データシート) には、 C_6F_{14} は 200℃以上で分解して HF 及び PFIB が発生することが記載されている¹²⁾。以上のことから、本研究で対象とする 100℃以下の温度環境では、フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} の熱分解を実用上考慮する必要はないと考えられる。

3.2.4 安全性及び環境影響

フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} は、ラットを用いた急性毒性試験などの結果から、生体に

対して無毒，無害であることが報告されている¹⁾。また毒性分類によると，フッ素系不活性冷媒は“比較的無害”に分類されており，法的に規制されていない。しかし，前節で述べたように 200℃以上の環境で熱分解して HF, PFIB を発生する危険性を考慮して，(a) フッ素系不活性冷媒を裸火，伝熱ヒータ，アーク放電に曝さない，(b) 過熱防止装置を備える，(c) 局所排気を行うなどの措置をとり，フッ素系不活性冷媒蒸気を人間が直接吸気しないことを推奨している¹²⁾。

大気環境への影響に対してフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} は，オゾン破壊係数はゼロであるが，大気寿命は長く地球温暖化係数は高い。ただし，常温で揮発しやすい化合物であるが VOC (Volatile Organic Compounds: 揮発性有機化合物) 排出規制の対象外である。一方，水質環境への影響に対してフッ素系不活性冷媒は，BOD (Biochemical Oxygen Demand: 生物化学的酸素要求量)，COD (Chemical Oxygen Demand: 化学的酸素要求量) はゼロである。以上よりフッ素系不活性冷媒は，大気への環境影響を防止するため，気密容器内での使用及び使用済み冷媒の回収を推奨している¹²⁾。

3.3 フッ素系不活性冷媒中での水分，酸素の挙動

3.3.1 試験方法

フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中の溶存水分量はカールフィッシャ水分計（京都電子製 MKC-210）により，溶存水分量はガスクロマトグラフ（日立製 163-TCD，以下 GC と記す）により測定した。フッ素系不活性冷媒中の溶解イオン，金属元素は，純水に抽出した後，イオンクロマトグラフ（DIONEX 製 2010i，以下 IC と記す），プラズマ発光分光分析計（日立製 306，以下 ICP と記す）により測定した。

フッ素系不活性冷媒中の溶存水分量と溶存酸素量を in-situ でモニタリングする方法を考案した。フッ素系不活性冷媒は電気絶縁性に優れているため，気相や液相中で用いるセンサはフッ素系不活性冷媒中でも作動する。溶存水分量のモニタリングには高分子抵抗型湿度センサ（神栄製 THP-B8T）を用い，図 3-7 に示すようにカールフィッシャ水分計により校正した。同様に，溶存酸素量のモニタリングには溶存酸素センサ（東亜電波工業製 DO-11P）を用い，図 3-8 に示すように GC により校正した。

上記水分センサ及び酸素センサを用いて，大気－フッ素系不活性冷媒の密閉系におけるフッ素系不活性冷媒中の水分量及び酸素量の経時的変化を測定した。水分量はシリカゲルまたは水を共存させ，酸素量は N_2 または O_2 ガスを吹き込むことで調整した。

また水晶振動子微量天秤（AT カット，共振周波数 5 MHz, Quartz Crystal Microbalance，以下 QCM と記す）を用いて，フッ素系不活性冷媒中での金電極表面の

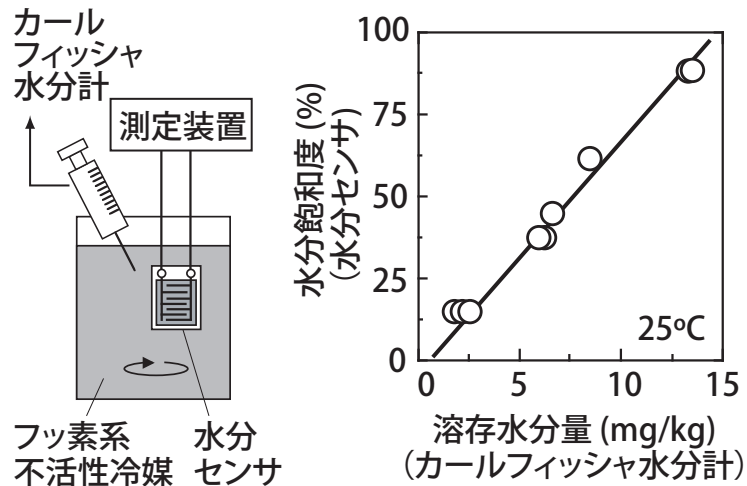


図3-7 フッ素系不活性冷媒C₆F₁₄用水分センサの校正

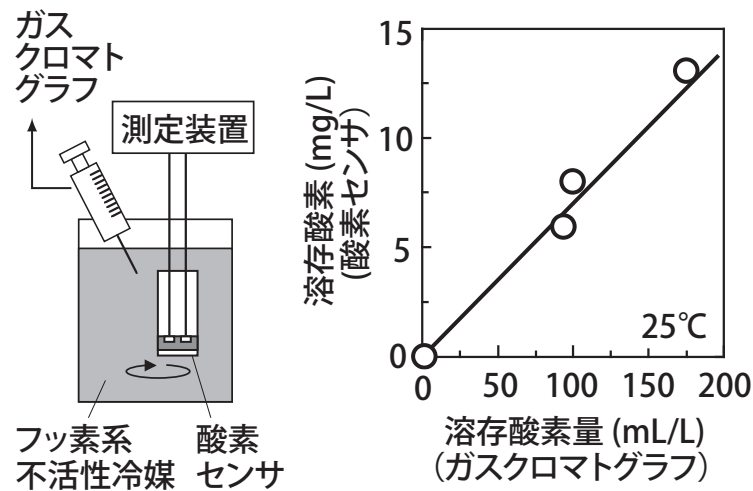


図3-8 フッ素系不活性冷媒C₆F₁₄用溶存酸素センサの校正

水分吸着挙動を測定した。水分吸着量は、測定した QCM の周波数変化 Δf を式 (3-4) に代入して求めた。

$$\Delta f = -n(f_0^2/(N\rho))\Delta m \quad (3-4)$$

ここで、質量変化が電極の片面で起こる場合は $n=1$ ，両面で起こる場合は $n=2$ （本試験では $n=2$ ）， f_0 は水晶板の共振周波数， N は周波数定数（167kHz cm）， ρ は水晶の密度（2.65g/cm³）である。

3.3.2 試験結果

大気－フッ素系不活性冷媒の密閉系に対して考えられる 2つのモデルケースについて、大気及びフッ素系不活性冷媒中の水分の経時的変化を測定した（図 3-9）。一方は

大気及びフッ素系不活性冷媒中を水分飽和度（溶存水分量 / 飽和溶存水分量）100 % 付近に調整した状態で大気中にシリカゲル乾燥剤を共存させた場合（Case I），他方は，大気及びフッ素系不活性冷媒中を水分飽和度 0% 付近に調整した状態で大気中に水を共存させた場合（Case II）である．なお，大気中の水分飽和度は相対湿度を意味している．大気の相対湿度とフッ素系不活性冷媒中の水分飽和度の測定結果を図 3-10 に示す．Case I では，大気中の相対湿度は直ちに低下し，それに伴いフッ素系不活性冷媒中の水分は大気中に移行し，フッ素系不活性冷媒中の水分飽和度は徐々に低下した．Case II では，大気中の相対湿度は直ちに上昇し，それに伴い大気中の水分はフッ素系不活性冷媒中に溶け込み，水分飽和度は徐々に上昇した．なお，実験的には，フッ素系不活性冷媒の水分飽和度の調整に時間がかかるため，Case I は水分飽和度約 80%，Case II は水分飽和度約 10% をもって初期状態とした．

また，図 3-9 と同様の大気－フッ素系不活性冷媒の密閉系において，大気及びフッ素系不活性冷媒中の酸素量の経時的変化を測定した．大気中とフッ素系不活性冷媒中の酸素飽和度（溶存酸素量 / 飽和溶存酸素量）の測定結果を図 3-11 に示す．大気及びフッ素系不活性冷媒中を酸素飽和度 100% 付近に調整した状態で大気中に窒素ガスを送り込んだ場合（Case I），大気中の酸素飽和度は直ちに低下し，それに伴いフッ素系不活性冷媒中の酸素は大気中に移行し，フッ素系不活性冷媒中の酸素飽和度は徐々に低下し

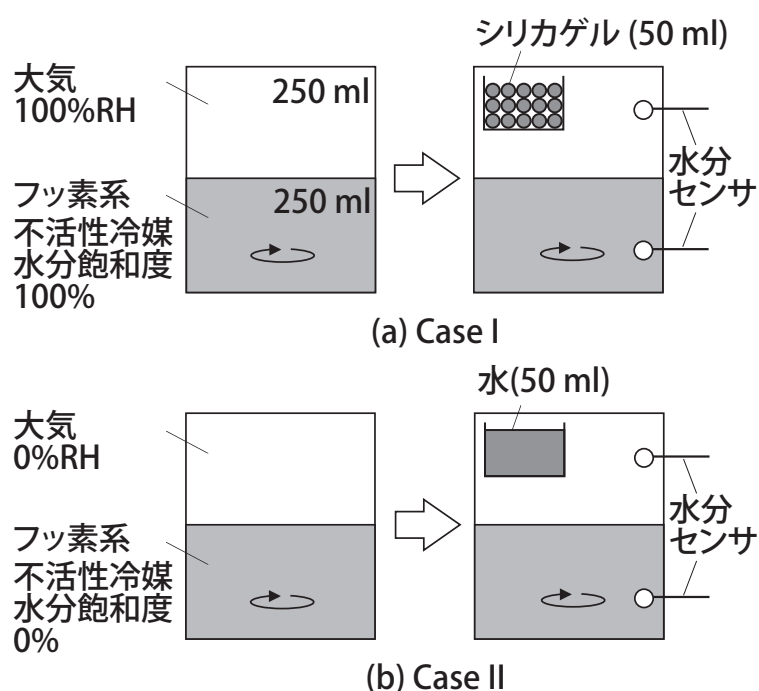


図3-9 大気－フッ素系不活性冷媒C₆F₁₄の密閉系における水分測定方法

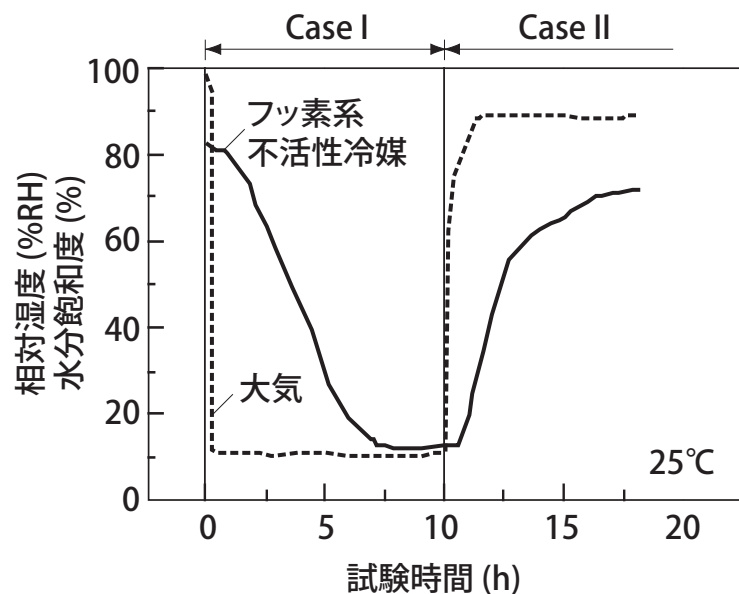


図3-10 大気－フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} の密閉系における水分飽和度の測定結果

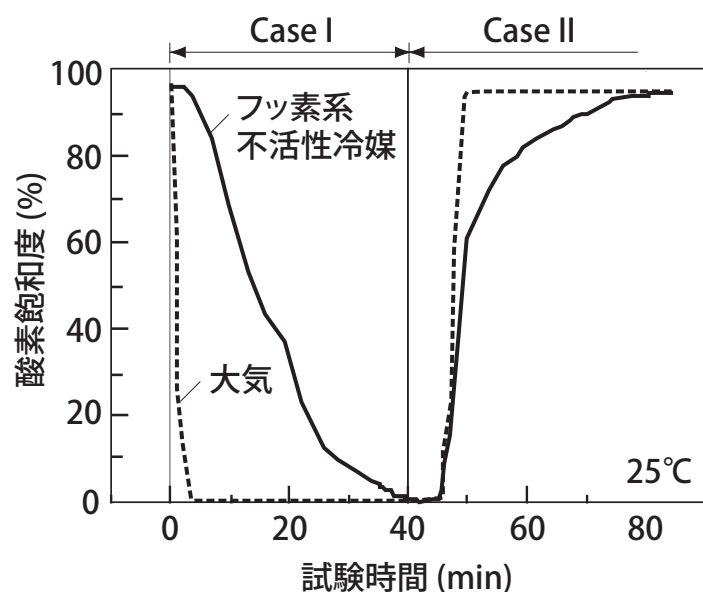


図3-11 大気－フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} の密閉系における酸素飽和度の測定結果

た．逆に大気及びフッ素系不活性冷媒中を酸素飽和度 0% 付近に調整した状態で大気中に酸素ガスを送り込んだ場合（Case II），大気中の酸素飽和度は直ちに上昇し，それに伴い大気中の酸素はフッ素系不活性冷媒中に溶解込み，酸素飽和度は徐々に上昇した．

大気－フッ素系不活性冷媒からなる系の水分及び酸素は，平衡状態に達するまで，本試験条件では数 10 分～数 10 時間を要するが，大気－フッ素系不活性冷媒間を双方向

に移行することがわかった。さらに、平衡状態の大気中とフッ素系不活性冷媒中のセンサが同じ出力値を示したことから、センサ表面の水分及び酸素の吸着脱離状態が大気中とフッ素系不活性冷媒中とで類似していると考えられる。そこで図 3-12 に示すように、脱水したフッ素系不活性冷媒中に水分センサと QCM（金電極）を近接して設置した後、過剰水分（5 ml）を混入させ、フッ素系不活性冷媒中の水分増加に伴い変化する金電極表面の水分吸着挙動について検討した。図 3-12 の測定結果に基づき、フッ素系不活性冷媒中の金表面における水分吸着等温線を図 3-13 に示す。吸着水分量は水分飽和度が 50% 付近から増大しており、大気中の水分吸着挙動¹³⁾と極めて類似した結果となった。

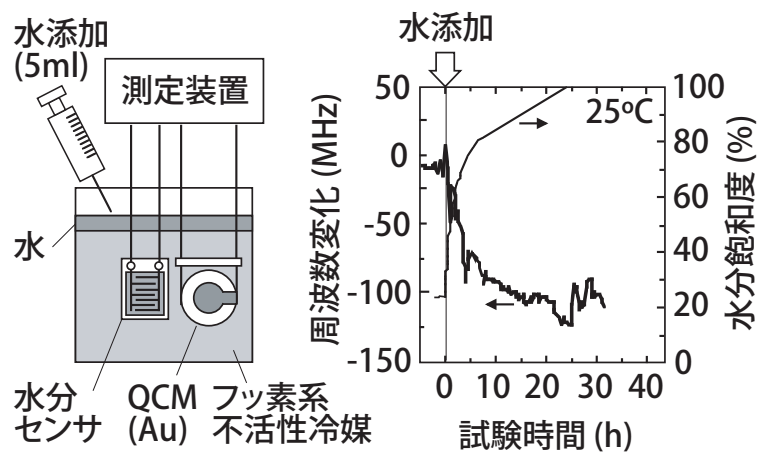


図3-12 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中におけるAu表面の水分吸着の測定方法

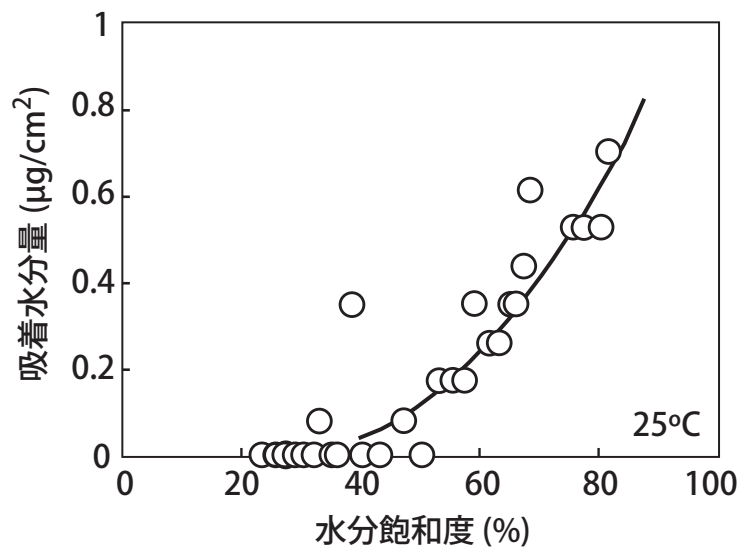


図3-13 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中におけるAu表面の水分吸着等温線

3.4 フッ素系不活性冷媒中での銅の腐食評価

3.4.1 試験方法

試験片 ($20 \times 10 \times 0.1\text{mm}$) は、リン脱酸銅 (JIS C1220) を用い、SiC 研磨紙 #1000 で研磨した後アセトン中で超音波洗浄したものを用い、フッ素系不活性冷媒 (10ml) と共に SUS304 ステンレス鋼製オートクレーブ (内容量 10ml) に封入し、恒温槽 ($50, 70, 85, 100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) に所定期間 (最長 5000 時間) 放置した。フッ素系不活性冷媒の溶存水分量、溶存酸素量は、受入れ状態を基準に、室温での飽和値の範囲内で調整した。所定の期間後に取り出した試験片は、カソード還元法^{14), 15)} (窒素脱気 0.1N-KCl 水溶液, カソード電流密度 -0.02 mA/cm^2 , 室温) により腐食皮膜厚さを求めた。さらに、薄膜 X 線回折装置 (リガク製 RAD-B, 以下 μ -XRD と記す), オージェ電子分光分析計 (日本電子製 JAMP-10S, 以下 AES と記す), X 線光電子分光分析計 (VG 製 ESCA LAB5, 以下 XPS と記す) により腐食生成物を同定した。

なお、フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} の液量に対して銅試験片の表面積を 5 倍に増やした試験を実施した結果、腐食速度は同程度であり、フッ素系不活性冷媒中には腐食反応に対して十分な水分、酸素が存在していることを確認した。

さらに、他のフッ素系不活性冷媒 C_7F_{16} (フロリナート FC-84, 沸点 80°C), $\text{C}_4\text{F}_9\text{N}$ (フロリナート FC-43, 沸点 174°C), $(\text{C}_5\text{F}_{11})_3\text{N}$ (フロリナート FC-70, 沸点 215°C) の腐食試験も併せて実施した。

3.4.2 試験結果

受入れフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} (溶存水分量 8 mg/kg , 空気飽和) 中における銅の腐食の温度依存性 ($50 \sim 100^\circ\text{C}$) を図 3-14 に示す。腐食は 85°C 以下に比べ 100°C で急激に進行した。 μ -XRD により、 $50, 70, 85$ の試験片では Cu_2O が、 100°C の試験片では Cu_2O に加えて CuO が検出された。さらに AES により、 100°C の試験片の表面に Cu, O, 最表面では F が検出された。検出された F は、XPS の結果 CF_2 の状態で存在しており、 CuF_2 は検出されなかった。カソード還元法において、 85°C 以下の温度では Cu_2O の還元電位のみ出現し、単層の Cu_2O 皮膜の形成しか認められなかった。一方 100°C では Cu_2O 及び CuO の 2 層の皮膜形成が確認された。

空気飽和 100°C と 70°C のフッ素系不活性冷媒中における銅の腐食の水分依存性を図 3-15 に示す。いずれの温度でも水分の増加に伴い腐食量は増加している。 100°C では水分量 0.5 mg/kg , すなわち水分をほぼ除去した場合でも $0.03 \sim 0.04 \mu\text{m}/2000\text{h}$ 程度の腐食が進行している。これは、溶存酸素により酸化したものと考えられる。溶存水

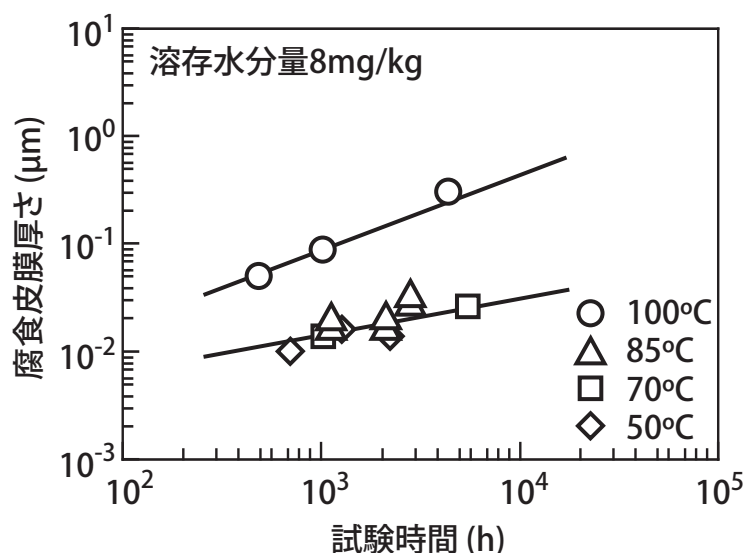


図3-14 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中における銅腐食の温度依存性

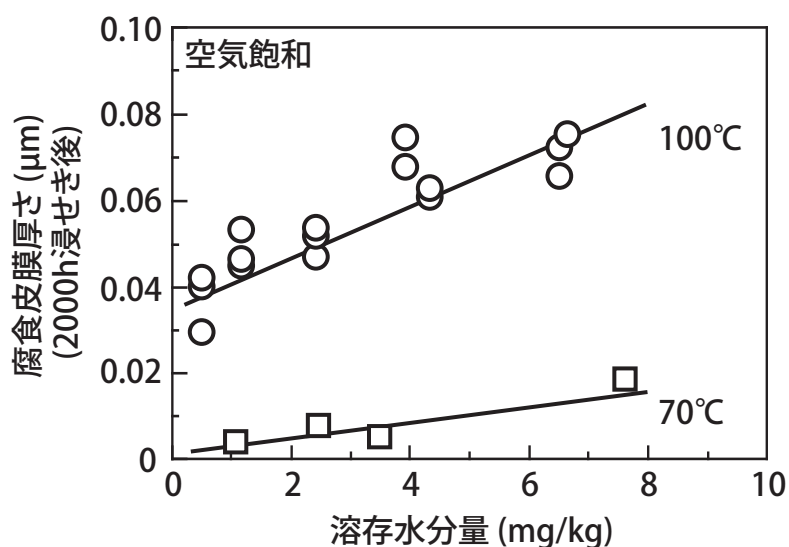


図3-15 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中における銅腐食の水分依存性

分量をパラメータとして、空気飽和 100°C のフッ素系不活性冷媒中における銅の腐食皮膜厚さの経時的変化を図 3-16 に示す。溶存水分量が 8 mg/kg の試験片では、水分を除去した試験片（溶存水分量 0.5 ～ 6.5 mg/kg）に比べて腐食速度の進行が認められた。溶存水分量が 8 mg/kg と 4 mg/kg の試験片の表面に形成された腐食生成物の SEM 写真を図 3-17 に示す。腐食生成物を $\mu\text{-XRD}$ により調べたところ、いずれの環境で形成された腐食生成物も Cu_2O と CuO であった。水分量 4 mg/kg の場合はち密な皮膜が形成されており、腐食速度は酸化皮膜中のイオン拡散で律速される。一方、水分量 8 mg/

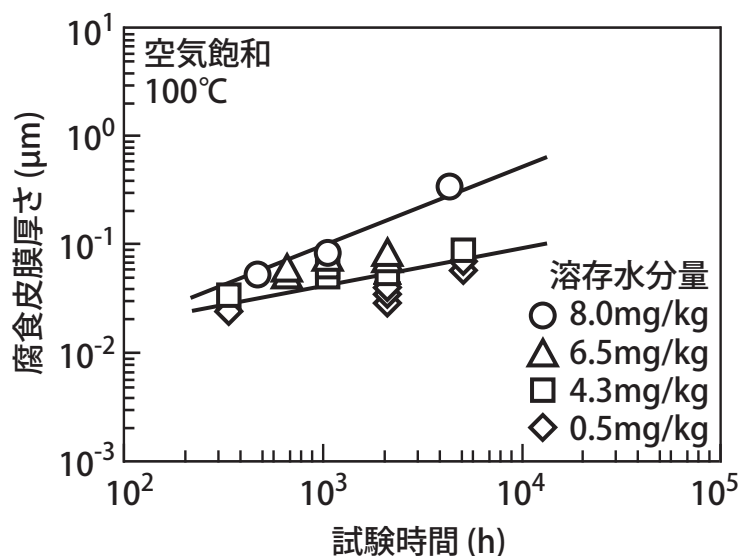
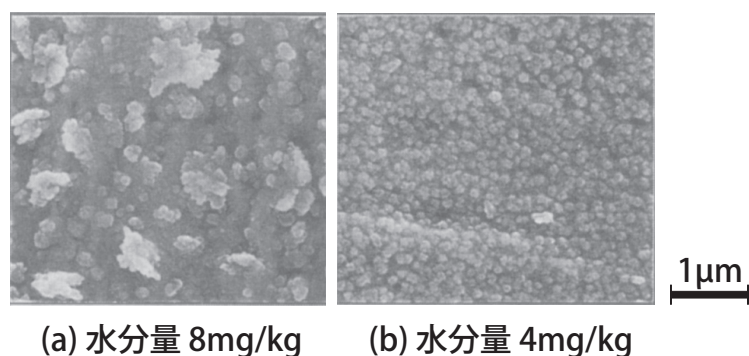


図3-16 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中における銅腐食皮膜厚さの経時的変化



(a) 水分量 8mg/kg (b) 水分量 4mg/kg

図3-17 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中に浸せきした銅表面に形成された腐食生成物のSEM写真 (100℃, 2000h)

kg の場合は表面に多孔質で保護性の低い皮膜が形成されており，酸化皮膜の拡散障壁としての効果がなく，腐食速度は界面反応で律速されると考えられる。

フッ素系不活性冷媒及び大気中における銅の腐食を比較した結果を図 3-18 に示す。大気試験では室温で相対湿度 50% の空気を，フッ素系不活性冷媒試験では室温で溶存水分量 2mg/kg, 7mg/kg のフッ素系不活性冷媒を，密閉容器に封入してそれぞれ 100℃に保持した。図 3-6 のフッ素系不活性冷媒の溶解度曲線から 100℃でのフッ素系不活性冷媒の飽和溶存水分量は 120mg/kg と推定され，溶存水分量 2mg/kg, 7mg/kg は，100℃での水分飽和度 2%，6% に相当する。また，100℃での空気の飽和水分量は 589.5 g/m^3 であり¹⁶⁾，25℃で相対湿度 50%（絶対湿度 8.7 g/m^3 ）は 100℃で相対湿

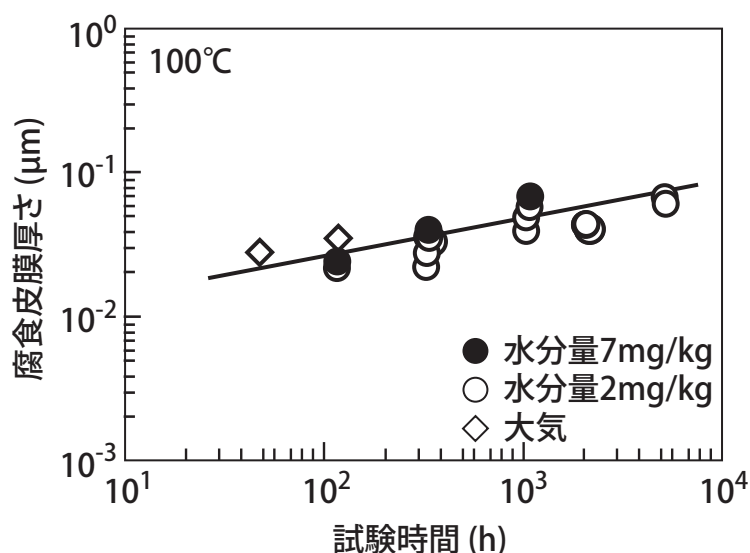


図3-18 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 及び大気中における銅腐食の比較

度 1.5% に相当する．同じ程度の水分飽和度のフッ素系不活性冷媒中及び大気中では，腐食量及び腐食速度は同程度であり，互いの腐食挙動は類似している．

100℃のフッ素系不活性冷媒中における銅の腐食の溶存酸素依存性（酸素曝気，空気曝気，窒素脱気，真空脱気）を図 3-19 に示す．受入れ状態のフッ素系不活性冷媒は空気曝気と同程度の酸素を含んでいる．なお，フッ素系不活性冷媒中の溶存水分量は，曝気及び脱気処理に伴い除去されて 1 ～ 2 mg/kg となった．酸素曝気～窒素脱気の酸素濃度範囲では，いずれの条件でも銅の腐食量は同程度であり，酸素濃度が腐食量に及ぼす影響は小さい．しかし真空脱気により溶存酸素を除去すると，さらに水分量も減少するため腐食量は自然酸化膜程度の数 nm となり，腐食はほとんど進行しない．

図 3-20 に，組成の異なる 4 種類のフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} , C_7F_{16} , C_4F_9N , $(C_5F_{11})_3N$ 中での銅の腐食試験（100℃，2000 時間）結果を示す．試験には受入れ状態（室温，相対湿度 50%）のフッ素系不活性冷媒を使用しており，溶存水分量は約 8mg/kg である．フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} の場合と同様に，腐食生成物は酸化銅（ Cu_2O と CuO ）のみであった．腐食量は，高沸点のフッ素系不活性冷媒でわずかに減少する傾向を示した．

3.4.3 銅の腐食メカニズム

(1) フッ素系不活性冷媒の劣化

フッ素系不活性冷媒は C-F 結合を基本構造にもち，結合エネルギーの観点からも分解し難い物質といえる．受入れフッ素系不活性冷媒は，実用レベルとして主成分である直

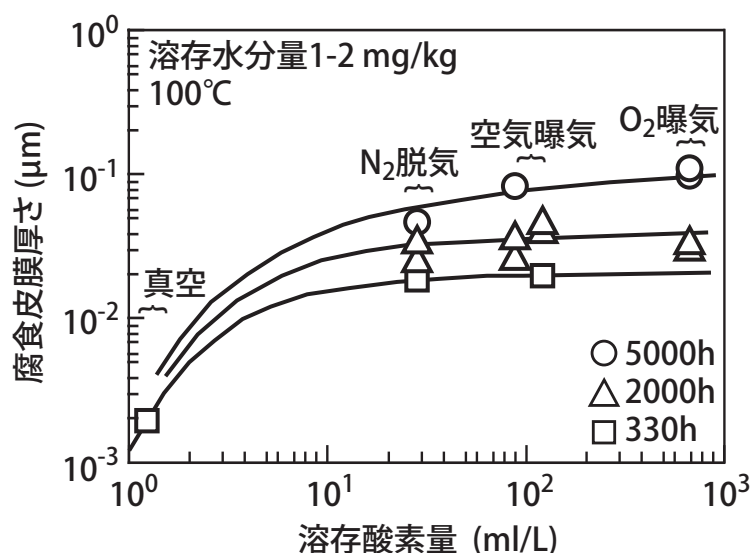


図3-19 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中における銅腐食の酸素依存性

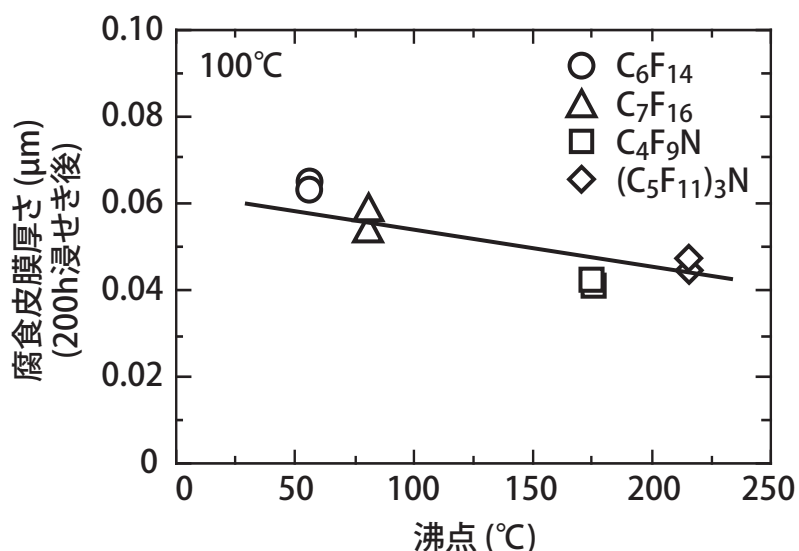


図3-20 各種フッ素系不活性冷媒中における銅腐食の比較

鎖状飽和化合物 C_6F_{14} 以外に、6%の低級飽和化合物を含んでいる。低級飽和化合物は、 200°C 以上の高温環境でHF（フッ酸）やPFIB（パーフルオロイソブチレン）を発生する危険性がある¹²⁾。フッ素系不活性冷媒の 100°C の腐食試験において、銅の腐食生成物は酸化銅のみで CuF_2 は検出されておらず、低級飽和化合物が分解してHFを生じた痕跡はない。フッ素系不活性冷媒は、 100°C 前後の温度ではそれ自体分解することなく、経時的劣化はない。これより 100°C 以下のフッ素系不活性冷媒中での腐食挙動は、温度、溶存水分量、溶存酸素量に依存すると考えられる。

(2) 腐食の影響因子

100℃以下のフッ素系不活性冷媒中における銅の腐食生成物は酸化物のみであり、腐食反応は水や酸素による酸化反応が主体である。酸化反応としては、以下に示すように水が関与して電気化学的に進行する湿食と、酸素雰囲気中で進行する乾食（高温酸化）、水蒸気雰囲気中で進行する水蒸気酸化の3種類が考えられる。

湿食：



乾食：



水蒸気酸化：



50～100℃の環境では水分の増加に伴い腐食量は増加している。このうち100℃の環境では水分を除去しても腐食は進行し、水分が8mg/kgの環境では腐食が急激に進行する。以上のことから、85℃以下ではCu₂Oが形成される湿食が進行し、100℃では湿食に加えて乾食が進行する。いずれの酸化反応でも酸化剤は酸素であるが、さらに水分量が増大すると、水蒸気が酸化剤として作用する水蒸気酸化が進行する。この水蒸気酸化により、湿食や乾食の酸化皮膜と膜質の異なる酸化皮膜が形成される¹⁷⁾。また真空脱気により、酸素量と共に水分量が大幅に減少すると、腐食は著しく抑制される。100℃では水分（水蒸気を含む）に加えて酸素も酸化の進行に大きく寄与していることがわかる。

(3) フッ素系不活性冷媒中での腐食メカニズム

大気－フッ素系不活性冷媒からなる密閉系の水分及び酸素は、平衡状態に達するまで気相／液相間を移行する。平衡状態では、大気の相対湿度とフッ素系不活性冷媒中の水分飽和度は同じ値を示すと考えられる。したがって、大気の相対湿度が高い場合には、平衡状態にあるフッ素系不活性冷媒中の絶対水分量は微量であるが、水分飽和度という観点から見るとフッ素系不活性冷媒中の水分飽和度は高い状態にある。フッ素系不活性冷媒が大気と接する系においては、フッ素系不活性冷媒と共に大気環境の湿度を制御する必要がある。

フッ素系不活性冷媒中の水分は、大気中の水分吸着と同様に、系内に水分を吸着でき

る表面が存在すれば水分飽和度（大気中では相対湿度）に対応してその表面に平衡吸着する。したがって、85℃以下のフッ素系不活性冷媒中では、大気中と同様に、水分飽和度の増加に伴い表面に吸着する水分子量が増大して腐食が進行する。一方、100℃の不活性冷媒中では、湿食に加えて乾食と水蒸気酸化が進行するため、さらに腐食が促進されることになる。

(4) 他のフッ素系不活性冷媒への本メカニズムの拡張

フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中での腐食は、大気中と同じメカニズムで進行する。 C_6F_{14} 以外のフッ素系不活性冷媒中での腐食挙動も、温度、溶存水分量、溶存酸素量に依存し、フッ素系不活性冷媒の種類には依存しないものと推定される。なお組成の異なるフッ素系不活性冷媒の腐食試験では、沸点が高いフッ素系不活性冷媒ほど腐食量はわずかに減少する傾向があった。これは、沸点が高いフッ素系不活性冷媒では、粘度が高くなるために酸素の拡散が遅くなること、また表面張力が高くなるために表面への水分吸着特性が低下すること、が原因と考えられる。したがって、液質が経時的に劣化しないフッ素系不活性冷媒中の腐食は、冷媒の物性値による金属表面への水分吸着特性の違いを除けば大気腐食と同等な挙動であり、統一的に評価できる。

3.5 フッ素系不活性冷媒中でのポリイミドの劣化評価

3.5.1 試験方法

ポリイミド試験片は、カプトンTM、PIQTM（以下 TM は省略する）、さらに層間絶縁膜としてポリイミドを使用しているプリント基板を用いた。プリント基板以外のポリイミド試験片は、溶液成膜法により製造した。ポリイミドの生成反応式を図 3-21 に示す。酸無水物成分とジアミン成分からなるモノマーを極性溶媒中で重合したポリアミド酸の溶液（市販ワニス）は、基板材料に成膜した後に熱処理を施すと脱水閉環反応によりポリイミドになる。

試験片は、SUS304 ステンレス鋼製オートクレーブ（内容量 25ml）にフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} と共に封入し、恒温槽（50, 85, 100, 150℃ ±2℃）に放置した。所定期間後に取り出した試験片に対して、室温大気環境中で以下の項目の試験を実施し、フッ素系不活性冷媒中での浸せきが及ぼすポリイミドの劣化を検討した。

(1) 溶出試験

15 × 10mm に切断した 25μm 厚のカプトン薄膜試験片をフッ素系不活性冷媒中に浸せき、高温放置した。所定の期間後に取り出したフッ素系不活性冷媒について IR 分析を実施し、ポリイミドの溶出特性を評価した。

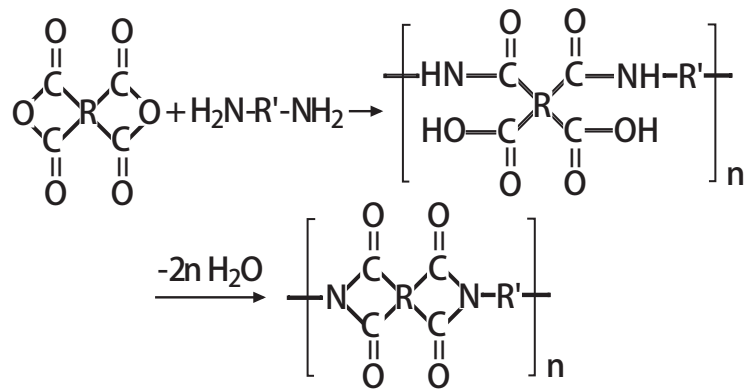


図3-21 ポリイミドの生成反応

(2) 膨潤試験

有機材料は吸湿性を有するため、先ずポリイミドの膨潤挙動に及ぼすフッ素系不活性冷媒中の溶存水分の影響を調べた。図 3-22(a) に示すシリコン基板上に 13 μm 厚の PIQ 薄膜を成膜した試験片を十分乾燥させた後に、光干渉法による膨潤測定装置（図 3-23）のオプティカルフラット上に試験片の非成膜面側を接触させた。シリコン基板は膨潤しないため、ポリイミドが膨潤すれば試験片の反り変形量は変化する。オプティカルフラットとシリコン基板間で生じる干渉像の縞次数から試験片の反り変形量が測定できる。膨潤率 δ は、バイメタルの熱変形の公式¹⁸⁾に基づき熱膨張係数と温度差の積を膨潤率で置き換え、式 (3-11) により算出した。

$$\delta = 4h[3(1+m)^2 + (1+mn)\{m^2 + 1/(mn)\}] \Delta W / 3L^2(1+m)^2 \quad (3-11)$$

$$h = h_s + h_p, m = h_s/h_p, n = E_s/E_p$$

ここで、試験前後での反り変形量の変化分 ΔW 、板の長さ L 、板厚 h 、ヤング率 E である。添字 p はポリイミド薄膜、添字 s はシリコン基板を表す。

次に、25 μm 厚のカプトン薄膜上に Cu パターン（標点間距離 10mm）を形成した

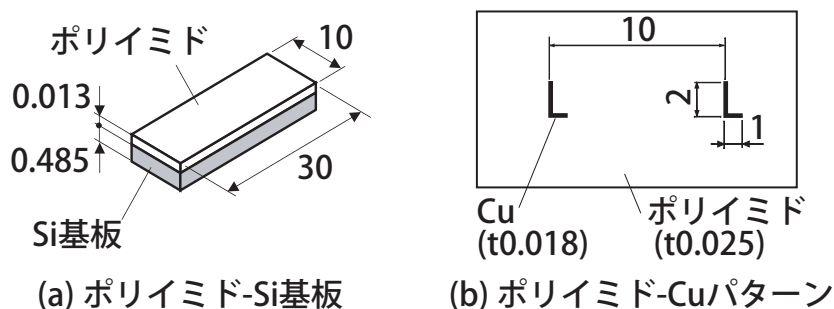


図3-22 膨潤試験片の外観

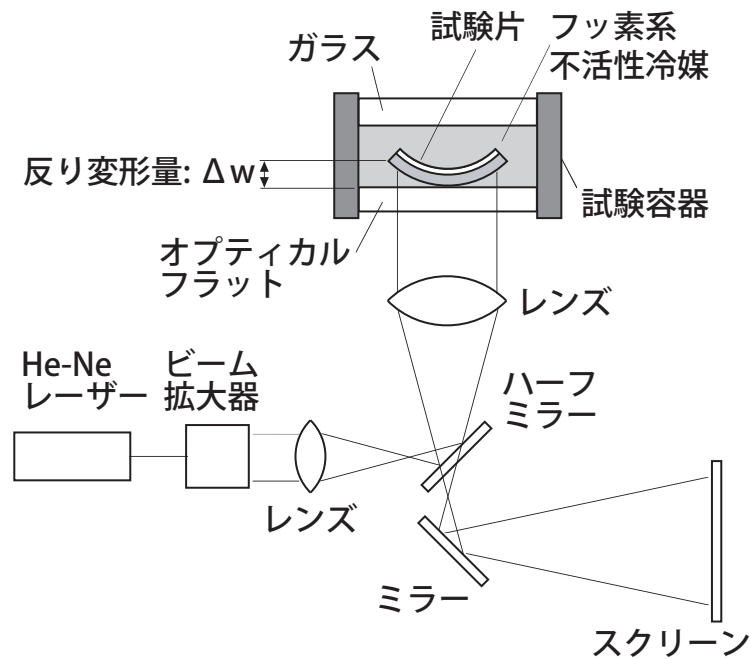


図3-23 光干渉法による膨潤試験装置の構成

試験片（図 3-22(b)）をフッ素系不活性冷媒中に浸せき，高温放置した．所定の期間後に取り出した試験片について Cu パターンの標点間距離を測定し（読取り精度 10 μ m），膨潤特性を評価した．ポリイミドの膨潤率は，試験前後の Cu パターンの標点間距離の比から算出した．

(3) 引張り試験

25 μ m 厚のカプトン薄膜の平板試験片（図 3-24(a)）をフッ素系不活性冷媒中に浸せきし，高温放置した．所定の期間後に取り出した試験片について引張り試験（引張り速度：50mm/min）を実施し，引張り特性を評価した．

(4) はく離試験

アルミナ基板（10 × 10 × 1mm）上に 20 μ m 厚の PIQ 薄膜を形成した試験片（図 3-24(b)）をフッ素系不活性冷媒中に浸せきし，高温放置した．所定の期間後に取り出した試験片についてはく離試験（はく離角度：90°）を実施し，はく離特性を評価した．

(5) プリント基板試験

プリント基板（20 層）の板厚方向に 2 × 2 × 6mm で切り出した試験片（図 3-25）を十分乾燥させた後にフッ素系不活性冷媒中に浸せきし，高温放置した．取り出した試験片について重量測定及び 3 点曲げ試験（支点間距離 5mm）を実施し，実部品における機械的特性を評価した．

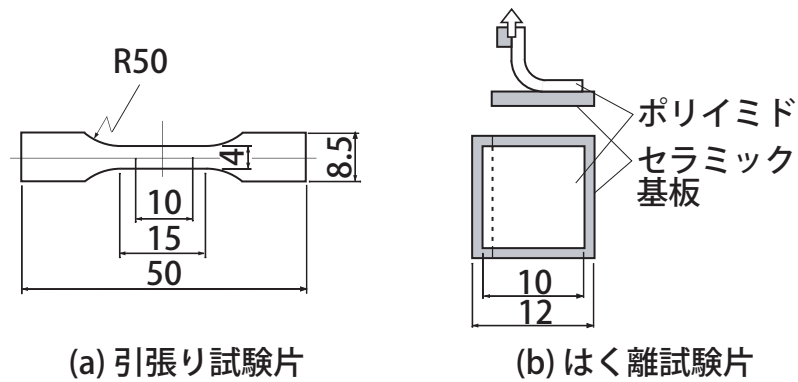


図3-24 機械的特性用試験片の外観

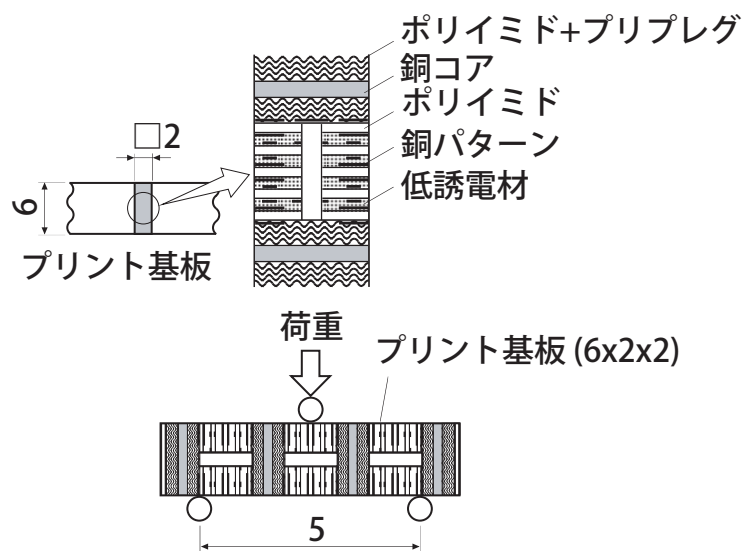


図3-25 プリント基板試験片の外観

3.5.2 試験結果

(1) 溶出試験結果

受入れフッ素系不活性冷媒にポリイミドを浸せきし、150℃に5890時間放置した後のフッ素系不活性冷媒についてIR分析を行った。推定される溶出物質の吸収がフッ素系不活性冷媒の吸収に重なったため、溶出物質を同定できなかった。そこで、フッ素系不活性冷媒の蒸発残渣についてIR分析を行った。2925 cm^{-1} 付近にメチル基(-CH₃)及びメチレン基(-CH₂-)による弱い吸収が観察された(図3-26)。ポリイミドに特徴的なイミド環のC-N結合による吸収(1360 cm^{-1} 付近)は観察されなかった。

(2) 膨潤試験結果

フッ素系不活性冷媒(水分飽和または脱水、25℃)中に浸せきした試験片(図3-22(a))の膨潤率(反り変形量の変化から式(3-11)により算出)の経時的变化を図

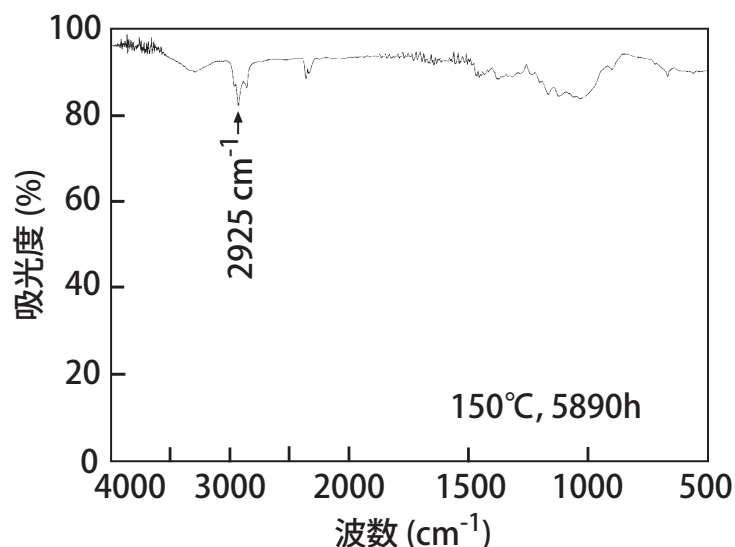


図3-26 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中に浸せきした
ポリイミドのIRスペクトル

3-27 に示す．比較として，水中及び乾燥大気中に放置した試験片の測定結果も併記した．水分飽和フッ素系不活性冷媒（水分を共存：水分量 12mg/kg）中では，試験片の反り変形量は時間と共に増加して約 2 時間で飽和状態に達し，その膨潤率は 0.4% となった．脱水フッ素系不活性冷媒（吸水シートを共存：水分量 2.5mg/kg 以下）中では，反り変形量は変化せず，ポリイミドは膨潤しなかった．また，水中では，水分飽和フッ素系不活性冷媒中と同様に試験片の反り変形量は時間と共に増加して約 1 時間で飽和状態に達し，その膨潤率は 0.4% となった．乾燥大気（シリカゲルを共存：相対湿度 20%RH 以下）中では，脱水フッ素系不活性冷媒中と同様に反り変形量は変化しなかった．フッ素系不活性冷媒中に浸せきしたポリイミドの膨潤は，フッ素系不活性冷媒自体によるものでなく，溶存水分によると考えられる．

受入れフッ素系不活性冷媒（水分量 6mg/kg）中に浸せきし，50, 100, 150℃に放置した後のポリイミド試験片の膨潤率を図 3-28 に示す．試験期間を通して膨潤率は，標点間距離の読み取り誤差（± 0.1%）の範囲内にあり，経時的な増加は認められなかった．

(3) 引張り試験結果

受入れフッ素系不活性冷媒中に浸せきし，50, 100, 150℃に放置した後のポリイミド試験片の引張り強度を図 3-29 に示す．比較として，同温度の大気中に放置した試験片の結果も併記した．初期値は文献値¹⁹⁾ に比べて高めの値を示した．フッ素系不活性冷媒に 1300 時間浸せきした試験片の引張り強度はわずかに低下しているが，大気中のデータと同じ傾向を示した．フッ素系不活性冷媒及び大気中でのポリイミドの引張り強

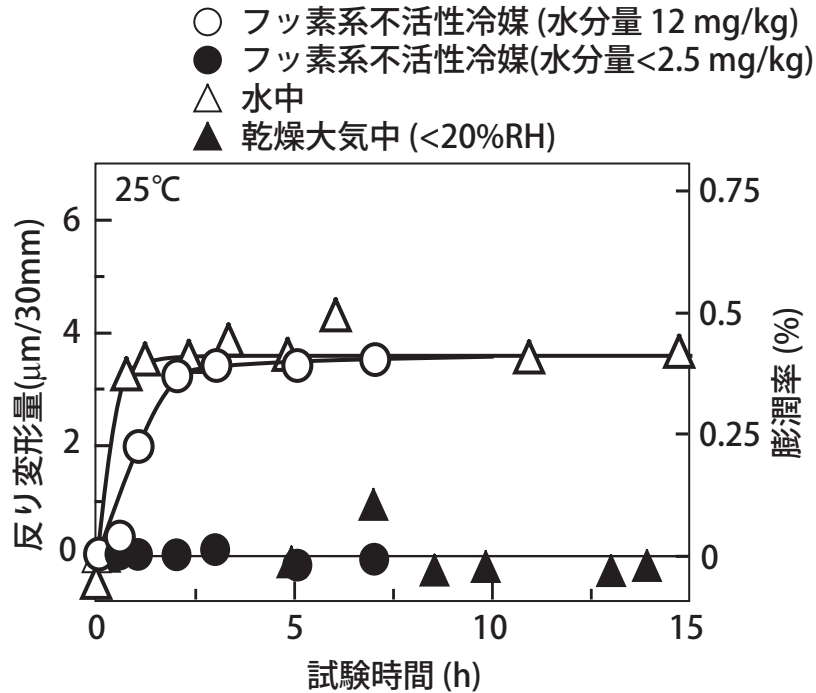


図3-27 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中におけるポリイミド膨潤率の経時的変化

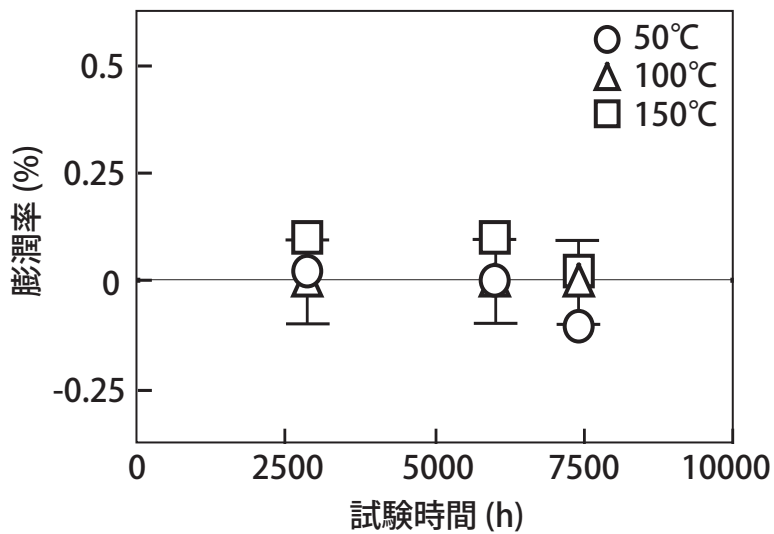


図3-28 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中におけるポリイミド膨潤率の経時的変化

度において、浸せき温度による有意差は認められなかった。

(4) はく離試験結果

水分 2.5 ~ 500mg/kg のフッ素系不活性冷媒中に浸せきし、150℃に放置した後のポリイミド試験片のはく離強度を図 3-30 に示す。ポリイミドのはく離強度は、フッ素

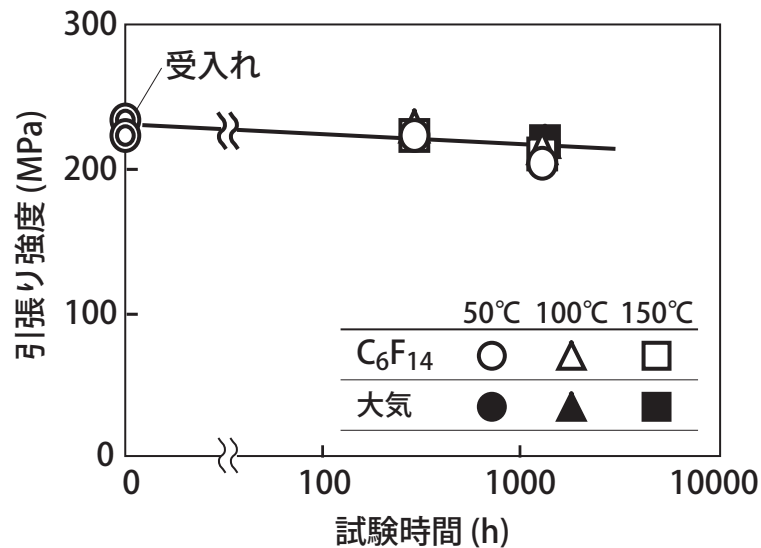


図3-29 フッ素系不活性冷媒C₆F₁₄および大気中におけるポリイミド引張り強度の経時的変化

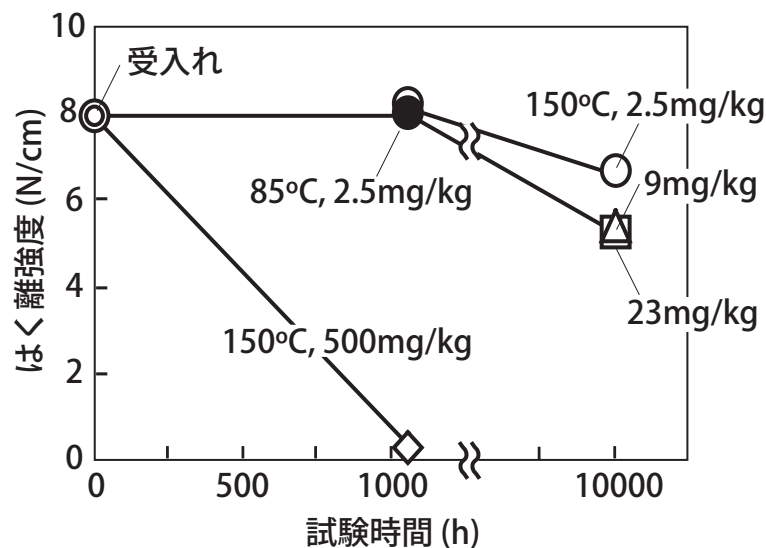


図3-30 フッ素系不活性冷媒C₆F₁₄中におけるポリイミドはく離強度の経時的変化

系不活性冷媒中の水分量の増加に伴い低下した。1000 時間放置後のはく離強度は、水分 2.5mg/kg のフッ素系不活性冷媒中では低下していないが、水分 500mg/kg のフッ素系不活性冷媒中ではゼロ近くまで低下した。フッ素系不活性冷媒中に浸せきしたポリイミドのはく離強度の低下は、フッ素系不活性冷媒によるのではなく、フッ素系不活性冷媒中の水分量に依存することがわかった。

(5) プリント基板試験結果

受入れフッ素系不活性冷媒に浸せきし、50, 100, 150°Cに放置した後のプリント基板

試験片の曲げ強度及び重量変化の温度依存性を図 3-31 に示す．比較として，室温乾燥大気中（シリカゲルを共存：湿度 20%RH 以下）に放置した試験片の結果も併記した．5760 時間浸せき後の試験片の重量は，フッ素系不活性冷媒中 50℃で増量，100℃でわずかに減量，乾燥大気中では変化しなかった．フッ素系不活性冷媒中 100℃の試験片は銅パターンの腐食により全面青黒色に変色したが，フッ素系不活性冷媒中 50℃，乾燥大気中の試験片では変色は認められなかった．各試験片の破壊はポリイミドとガラスクロス界面あるいはポリイミド内部から発生し，曲げ強度は浸せき温度によらず 53 ～ 54MPa と一定値を示した．

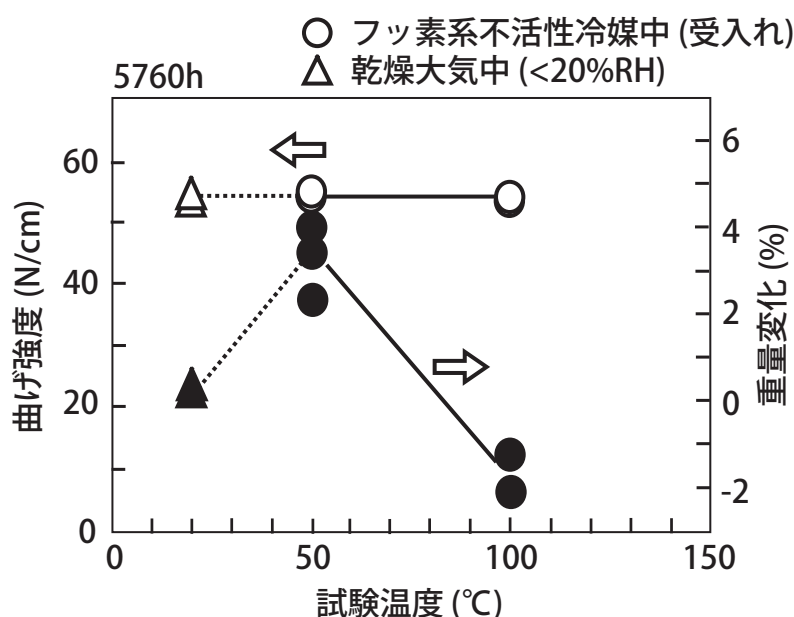


図3-31 フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 及び大気中におけるプリント基板試験片の曲げ強度及び重量変化の温度依存性

3.5.3 ポリイミドの劣化メカニズム

(1) 化学的特性の劣化

ポリイミドからの溶出物質としては，(a) ポリイミド自体，(b) ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸，(c) ポリイミドの添加剤が考えられる．図 3-21 に示すように，ポリイミドはポリアミド酸溶液の加熱脱水閉環反応により生成される．加熱条件によっては，ポリアミド酸溶液のイミド化が進まずにポリアミド酸が残留することがある．また，水分が共存する条件下では，図 3-21 の逆反応（加水分解）が生じ，ポリイミドはポリアミド酸に，さらに酸無水成分とジアミン成分に分解される．これらの物質がフッ素系不活性冷媒中に溶出すると考えられる．

ポリイミドを浸せきしたフッ素系不活性冷媒の蒸発残渣の IR 分析において、ポリイミドに特徴的なイミド環の C-N 結合による吸収 (1360cm^{-1} 付近) 及びポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の C=O 結合による吸収 (1690cm^{-1} 付近) は観察されなかった。受入れフッ素系不活性冷媒中に浸せきしたポリイミドは、 150°C 環境に放置してもポリイミド自体及びポリイミドの加水分解成分が溶出することはない。溶解性の尺度である溶解度パラメータ⁸⁾ はポリイミド ($\delta=17.0$) とフッ素系不活性冷媒 ($\delta=5.8$) とで離れた値をとることからも、ポリイミドはフッ素系不活性冷媒に溶出し難い材料であると考えられる。

ポリイミドは、脱水フッ素系不活性冷媒中及び乾燥大気中で膨潤せず、わずか 12mg/kg の水分が共存するフッ素系不活性冷媒中で水中と同程度に膨潤した。この現象は、ポリイミドがフッ素系不活性冷媒自体によらずフッ素系不活性冷媒中の水分により膨潤し、その膨潤率がフッ素系不活性冷媒中の水分飽和度 (溶存水分量 / 飽和溶存水分量) に依存すると考えれば説明できる。

図 3-5 に示すように、受入れフッ素系不活性冷媒中には 6mg/kg 前後 ($5 \sim 12 \text{ mg/kg}$) の水分が含まれている。室温での飽和溶存水分量は 15mg/kg であり、水分飽和度は 40% 前後になる。図 3-6 の溶解度曲線より推定して、 150°C の飽和溶存水分量は 300 mg/kg 前後であり、受入れフッ素系不活性冷媒を密閉容器に封入して 150°C に放置した場合、室温で 40% あった水分飽和度は、2% 前後にまで低下する。水分飽和度で整理すると、ポリイミドは 0.01% 前後の膨潤に相当する。実際に受入れフッ素系不活性冷媒中に長期浸せきされたポリイミドでは、膨潤率は $\pm 0.1\%$ の範囲内にあり、経時的な増加は認められなかった。

(2) 機械的特性の劣化

ポリイミドの引張り強度は、フッ素系不活性冷媒中と大気中では浸せき温度に依存せず同程度の値であり、フッ素系不活性冷媒による劣化も熱酸化による劣化もないと考えられる。また、水分環境でのポリイミドは水と水素結合する、いわゆる“偽架橋”効果のため硬くなり、その破断強度が低下することが報告されている¹⁹⁾。受入れフッ素系不活性冷媒では、溶存水分量は 8mg/kg 程度であり、“偽架橋”効果による影響はないといえる。

ポリイミド薄膜 / アルミナ基板のはく離強度は、フッ素系不活性冷媒中の溶存水分量がゼロ付近では変化しないが、フッ素系不活性冷媒中の溶存水分が増加するのに伴い低下した。ポリイミドのはく離強度の低下は、フッ素系不活性冷媒自体に依らずにフッ素系不活性冷媒中の溶存水分に依って生じ、膨潤挙動と同様に水分飽和度に依存する

ことがわかった。また、水分 500mg/kg のフッ素系不活性冷媒中に浸せきし、150℃に放置した試験片では、はく離強度はゼロ付近まで低下した。フッ素系不活性冷媒の150℃での飽和水分量は 300mg/kg 前後であり、この環境では水分は過飽和状態にある。プレッシャークッカーテスト（PCT 試験）（120℃、飽和蒸気、0.5 時間）後に、ポリイミド薄膜 / シリコン基板のはく離強度はゼロになることが報告されている¹⁹⁾。水分飽和度で整理すると、過飽和状態の本試験は、PCT 試験と同程度に厳しい環境にあるといえる。

プリント基板の重量は、50℃に放置した試験片において増加し、100℃の試料においてわずかに減少した。図 3-6 より、50℃、100℃の飽和溶存水分量は、各々 35 mg/kg、120 mg/kg である。受入れフッ素系不活性冷媒を 50℃または 100℃で密閉容器に封入した場合、室温で 40% あった水分飽和度は、50℃では 14% に、100℃では 5% 前後になる。フッ素系不活性冷媒の水分飽和度とプリント基板の吸水率が平衡に達するまで、フッ素系不活性冷媒中の水分がプリント基板に移行する。このため、100℃の試験片に比べて水分飽和度が大きい 50℃の試験片では、フッ素系不活性冷媒中の水分がより多くプリント基板に移行し、試験片の重量が増加したものと考えられる。

プリント基板の破壊は、主としてポリイミドとガラスクロス界面で発生しており、ポリイミドのはく離が支配的である。曲げ応力はプリント基板の各層に対して垂直に負荷されており、曲げ試験ははく離試験と同様の傾向を示す。上述のように、受入れフッ素系不活性冷媒を高温環境で使用する場合、室温に比べてフッ素系不活性冷媒の水分飽和度は低下し、それに伴いプリント基板の吸水率が減少することにより溶存水分に起因したはく離強度の劣化が抑制されたと考えられる。

(3) フッ素系不活性冷媒中での劣化挙動

フッ素系不活性冷媒中に浸せきしたポリイミドでは、フッ素系不活性冷媒に起因して溶解、膨潤などの化学的特性が変化することはなく、また破断強度、はく離強度などの機械的特性が低下することもない。

フッ素系不活性冷媒中には微量な溶存水分が含まれており、フッ素系不活性冷媒中の水分飽和度とポリイミドの吸水率が平衡に達するまで水分はフッ素系不活性冷媒とポリイミド間を双方向に移行する。ポリイミドは、フッ素系不活性冷媒自体に依存せず、フッ素系不活性冷媒から移行した水分に依存して劣化し、フッ素系不活性冷媒中の水分飽和度（溶存水分量 / 飽和溶存水分量）に対応して劣化が進行する。

ポリイミドは、吸着等温線に従い大気中では相対湿度に対応して吸水し、フッ素系不活性冷媒中では水分飽和度に対応して吸水する。室温で飽和値に近いフッ素系不活性冷

媒でも室温以上の高温環境では、フッ素系不活性冷媒の飽和溶存水分量が増大するため水分飽和度は低下する。フッ素系不活性冷媒の水分飽和度と平衡状態にあるポリイミド中の吸水率も低くなることから、ポリイミドの劣化に及ぼす水分の影響は小さくなる。

3.6 銅及びポリイミドの腐食抑制技術

3.6.1 吸水材による水分除去

フッ素系不活性冷媒中の溶存水分量は、受入れ状態（25℃）で 8mg/kg 程度である。しかし、計算機の稼動中に大気中の水分がシール材などの有機材料を透過して混入すること、また製造時に有機材料に含まれた水分が稼動中に放出されることにより、フッ素系不活性冷媒中の溶存水分量は増大することが考えられる。前節の結果から、腐食の発生を防止するためには、フッ素系不活性冷媒の溶存水分量を 8mg/kg 程度以下に抑える必要がある。そこで、フッ素系不活性冷媒の溶存水分を除去する技術として吸水材による方法を検討した。吸水材は、従来から活性アルミナ、シリカゲル等が用いられているが、ここでは吸水能力に優れた高吸水性樹脂に注目した。

高吸水性樹脂には、デンプン誘導体、アクリル酸系樹脂、PVA（ポリビニルアルコール）、親水性ナイロンなどがあり、これらはそれぞれ自重の数 10 ～数 1000 倍もの水分を吸収することができる。この樹脂は水分を吸収することにより膨潤し、ゲル化する。ここでは、良好な吸水性、保水性を有するアクリル酸系樹脂のうち、アクリル-アクリル酸ナトリウム共重合体を対象として検討した。

(1) 試験方法

水分を 6, 600, 6000mg/kg 混入させた 100ml のフッ素系不活性冷媒に、活性アルミナ（粒状, 比表面積 310m²/g）、シリカゲル（粒状, 比表面積 750m²/g）、高吸水性樹脂（粉末状）を 1g 投入し、所定期間後の溶存水分量をカールフィッシャ水分計で測定した。

(2) 試験結果

各種吸水材投入後のフッ素系不活性冷媒中の溶存水分量の経時的変化を図 3-32 に示す。高吸水性樹脂では、6000mg/kg の水分量を含むフッ素系不活性冷媒の水分量はわずか 5 分後には 10mg/kg まで減少し、そのまま保持された。活性アルミナも、ほぼ同様の傾向を示した。一方、24 時間経過後の各種吸水材の吸水能力の比較結果を図 3-33 に示す。高吸水性樹脂は、600mg/kg までの初期の溶存水分量を 24 時間以内に 5mg/kg 以下に低減でき、他の吸水材に比べて吸水量が多く吸水特性に優れていることがわかった。

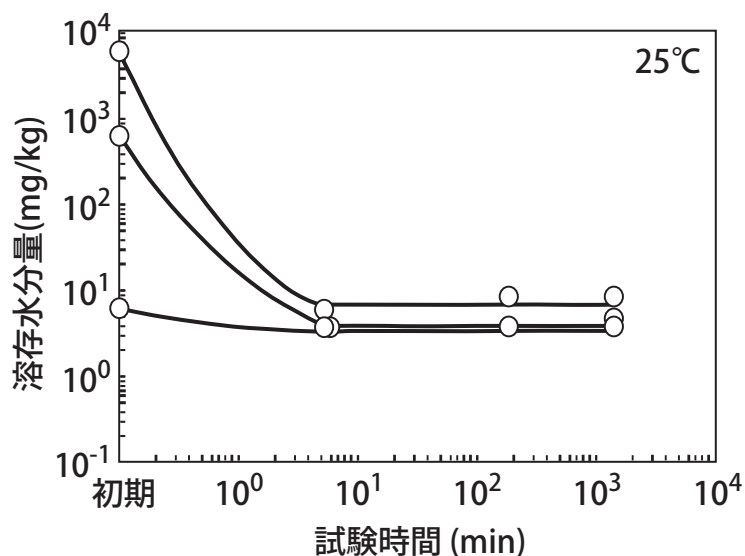


図3-32 高吸水性樹脂によるフッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 中の溶存水分量の経時的変化

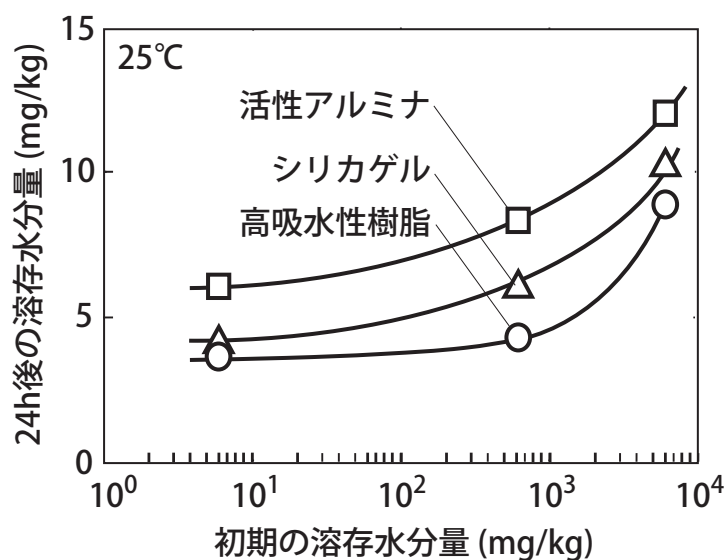


図3-33 吸水材の吸水能力の比較

3.6.2 気相中の水分除去

フッ素系不活性冷媒中の溶存水分を除去する際は、液相中に吸水材を入れた水分除去装置を設置するのが一般的な考え方である。しかし、密閉系の水分は大気-フッ素系不活性冷媒 C_6F_{14} 間を移行して平衡に達するため、大気用の吸水材を用いて気相中の水分を除去すれば、フッ素系不活性冷媒中の溶存水分も除去できる。この方法では、吸水材は気相中に設置されるためフッ素系不活性冷媒と直接接触しない。したがって、フッ素系不活性冷媒への浸せきによる吸水材の劣化を検討する必要がない。

3.7 まとめ

直接液冷計算機では、LSI チップや配線基板を不活性冷媒に直接浸せきするため、主要材料である LSI チップや配線基板の銅配線の腐食挙動やポリイミド絶縁膜の劣化挙動を解明し、さらに不活性冷媒の液質管理方法を確立した。これにより、銅配線の腐食やポリイミド絶縁膜の劣化を長期にわたり抑制できる直接液冷計算機の冷却システムを実現した。以下、本章で検討した結果を述べる。

- (1) フッ素系不活性冷媒は主成分 C_6H_{14} のほかに数 % の低級飽和化合物を含んでいるが、 $100^{\circ}C$ 以下の環境では、これらの不純物は経時的に分解することはない。フッ素系不活性冷媒中の金属腐食は、温度、溶存水分量、溶存酸素量に依存する。
- (2) 大気－フッ素系不活性冷媒 C_6H_{14} からなる密閉系の水分は、平衡状態に達するまで大気－フッ素系不活性冷媒 C_6H_{14} 間を移行する。さらにフッ素系不活性冷媒中の水分は、大気中の水分吸着と同様に、水分飽和度 (相対湿度) に対応して表面に平衡吸着する。 $85^{\circ}C$ 以下のフッ素系不活性冷媒中での金属腐食は、大気腐食と同じメカニズムであり、環境温度での水分飽和度と等価の相対湿度における大気腐食と同等の挙動を示すことを明らかにした。
- (3) 液温 $85^{\circ}C$ 以下の環境では湿食が進行し、 $100^{\circ}C$ の環境では湿食に加えて乾食が進行する。さらに $100^{\circ}C$ の環境で水分量を 8 mg/kg 以上に増加させると、水蒸気酸化により腐食は急激に進行する。一方、酸素量を 25 ml/L 以下に低減させると、腐食は急激に抑制されることを明らかにした。
- (4) $150^{\circ}C$ 以下の環境で、ポリイミドはフッ素系不活性冷媒に溶解しない。また、ポリイミドの膨潤は、フッ素系不活性冷媒自体に依らず、フッ素系不活性冷媒中の微量水分に依存する。 $150^{\circ}C$ 以下の環境で、ポリイミドの引張り強度は低下せず、ポリイミドは熱酸化しない。ポリイミドとアルミナのはく離強度は、フッ素系不活性冷媒自体に依存せず、フッ素系不活性冷媒中の微量水分に依存して低下することを明らかにした。
- (5) 高吸水性樹脂は、従来から使用されている吸水材の活性アルミナやシリカゲルに比べて吸水特性に優れており、 600mg/kg までの初期の溶存水分量を 24 時間以内に 5mg/kg 以下に低減できることを明らかにした。

3.8 参考文献

- 1) 3M Product Manual: Fluorinert Electronic Liquids, 住友 3M フロリナートカタログ.
- 2) L. Headrick, Evaluation Engineering, 23-7, 52 (1984).

- 3) T. W. Berger, Evaluation Engineering, 9-11, 4 (1970).
- 4) 清水正之, 電子技術, 28-14, 144 (1986).
- 5) 岡田定五, 松竹貢, 美濃知章, 堀孝正, 日立評論 68, 8, 51(1986).
- 6) R. D. Danielson, N. Krajewski and J. Brost, Electronic Packaging & Production, 26, 7, 44 (1986).
- 7) L. H. Lee, Corrosion, 26, 12, 529 (1970).
- 8) 片山将道, " 高分子概論 ", p268, 日刊工業新聞社 (1978).
- 9) R. K. Steunenberg, J. Am. Chem. Soc., 74, 4165 (1952).
- 10) 追立俊郎, 昭和 62 年電気学会全国大会予稿集, 377, 449 (1987).
- 11) L. J. Turbini and F. M. Zado, Electronic Packaging & Production, 20, 1, 49 (1980).
- 12) 3M Material Safety Data Sheet: FC-72 Fluorinert Brand Electronic Liquid (2002).
- 13) S. Ookido and Y. Ishikawa, Boshoku Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 47, 173 (1998).
- 14) S. J. Krumbein, B. Newell, V. Pascucci: Journal of Testing and Evaluation, 17, 357 (1989).
- 15) Sub-committee for Cathodic Reduction of Copper Oxide Film in the Japan Society of Corrosion Engineering, Zairyo-to-Kankyo, 53, 472 (2004).
- 16) 国立天文台編, " 理科年表 ", p481, 丸善 (1991).
- 17) M. Kodaira, T. Ozaki, Proc. 46th Japan Conf. Materials and Environments, JSCE, 303 (1999).
- 18) 須藤一, " 残留応力とゆがみ ", p165, 内田老鶴圃 (1988).
- 19) B. D. Harper and J. M. Rao, ASME J. Electronic Packaging, 116, 317 (1994).
- 20) A. Saiki and S. Harada, J. Electrochem. Soc., 129, 2278 (1982).

第4章 電気接点部品の腐食評価と腐食抑制技術

4.1 序論

空冷計算機では、LSI チップや配線基板など全ての電子・電気部品が周囲の大気環境に曝されるている。腐食性の強い環境に設置された計算機では、電子・電気部品が温湿度、腐食性ガス、塵埃などの環境因子により腐食する恐れがある。そのため高い信頼性が要求される大型計算機または一部のサーバは、空調やフィルタを設置して環境を制御した計算機室に設置されている。さらに特注品や検査工程を増やした部品を採用して電子・電気部品の品質に裕度を持たせることがある。その結果、計算機の信頼性は向上した反面、そのコストは高くなった。計算機に発生した不良について分析した結果を図4-1に示す。ここでは、温湿度、腐食性ガス、塵埃などの環境因子による不良（環境不良）、部品メーカーでの製造時の不良（部品不良）、また組立て時の人的不良（作業不良）の事例が報告されている。水晶発振器、半導体、コンデンサについては、部品不良が多く発生しており、環境不良は発生していない。リレー、コネクタ、基板、ケーブルについては、作業不良に比べて環境不良が多く発生している。その原因は結露または塵埃による短絡が大半であり、大気中の腐食性ガスに起因した腐食生成物による接点や電極の接触不良は、全く報告されていない。これらの電気接点を有する部品は耐食性に対して裕度があることがわかった。

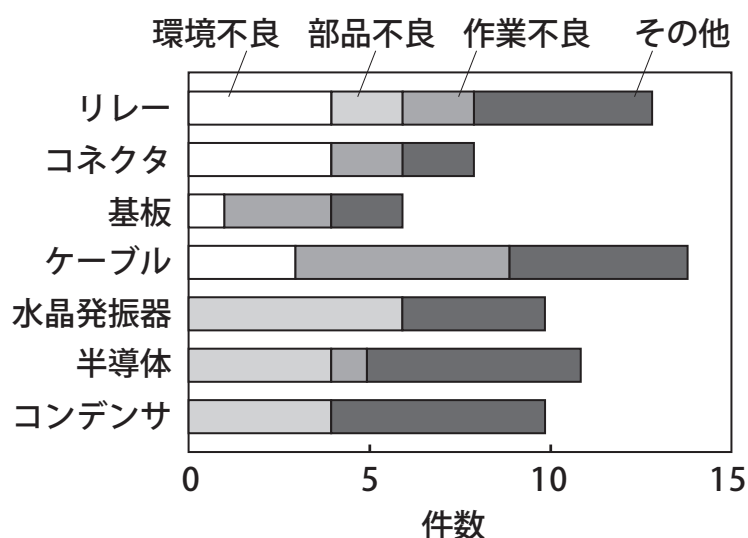


図4-1 計算機における不良調査結果

電子・電気部品のうち腐食損傷を受け易い電気接点部品は、促進試験としての混合ガス試験により、長期耐食性が保障されている。現状の混合ガス腐食試験の試験条件は、上記の特注品や検査工程を増やした部品を対象に設定されたため、電気接点部品の過剰品質の一因となっている。

電気接点部品の腐食損傷は電気接点のめっき材質や構造によりばらつくため、その測定データを正規確率や平均ランク法により評価する方法が報告されている^{1), 2)}。本研究では、電気接点部品の腐食損傷の評価に、障害の主要因となる最大腐食損傷を推定でき孔食の最大深さ評価に実績のある極値統計手法^{3), 4)}を適用した。この統計手法に基づき電気接点部品の混合ガス腐食試験品とフィールド回収品の腐食損傷を評価して、混合ガス腐食試験の試験条件を適正化した。

4.2 混合ガス腐食試験の概要

使用環境に複数種の腐食性ガスが存在する場合、その相互作用により腐食が進行することがある。そこで、計算機に搭載される電子・電気部品（主に電気接点部品）を評価するために、各種ガスを混合した環境で腐食試験を行う混合ガス腐食試験が採用されている。

混合ガス腐食試験は、IEC (International Electrotechnical Commission, 国際電気標準会議) や JIS など標準規格^{5), 6)}に加え計算機メーカーや部品メーカー^{1), 2), 7)-9)}でも独自に制定している(表 4-1, 4-2)。IEC 規格と JIS 規格を比較すると、ガス濃度は同程度の値であるが、温湿度は IEC で 25 ～ 30℃, 70 ～ 75%RH であるのに対し、JIS 規格で 40℃, 80%RH とより高温多湿な環境を規定している。夏場に高温多湿になる日本において、主に欧州及び米国での腐食を想定している IEC 規格の試験規格では十分な加速性が得られないことによる¹⁰⁾。この規格 (IEC Method3) は、腐食損傷の再現という点では非常に優れているが、加速性が足りないため 5 年分の腐食を再現するには約 80 日間の試験が必要となるため、同一の混合ガス比率でガス濃度を高くした試験条件が提案された¹¹⁾。ただし混合ガスの濃度または比率を変更した場合、従来試験との相関が取り難いことが考えられる。Battelle では、電話交換機の信頼性研究の一環として、電話交換室や一般事務所など各種環境における電気接点部品の腐食状態を調査した。金めっき接点の腐食程度により腐食環境を分類し(図 4-2)、各クラスに対して混合ガス腐食試験条件を定めている⁸⁾。計算機メーカーでは、計算機の設置環境を調査した結果に基づき、電気接点部品の腐食損傷を評価するための規格 G1(T) を制定している⁹⁾。G1(T) 規格は、部品メーカーから購入する電気接点部品の信頼性を確保し、かつ低コスト化を図るために

表4-1 IEC, JIS規格の試験条件^{7), 8)}

規格	NO ₂	SO ₂ (ppm)	H ₂ S	Cl ₂	温度 (°C)	湿度 (%RH)
IEC68-2-60						
Method 1	—	0.5	0.1	—	25	75
Method 2	0.2	—	0.01	0.01	30	70
Method 3	0.2	—	0.1	0.02	30	75
Method 4	0.2	0.2	0.01	0.01	25	75
JIS H8502, H8621						
方法1	—	0.5	0.1	—	40	80
方法2	0.5	0.2	—	—	40	80
方法3	—	0.5	0.1	0.02	40	80

表4-2 メーカー規格の試験条件^{1), 9)-10)}

規格	NO ₂	SO ₂ (ppm)	H ₂ S	Cl ₂	温度 (°C)	湿度 (%RH)
Battelle						
Class I	—	—	—	—	30	70
Class II	0.2	—	0.01	0.01	30	70
Class III	0.2	—	0.1	0.02	30	70
Class IV	0.2	—	0.2	0.03	30	70
G1(T)	0.61	0.35	0.04	0.03	30	70
本規格	1.0	1.0	0.5	—	35	75

公開されている。

本研究では、実環境での腐食現象を比較的良く再現できる混合ガス腐食試験規格(NO₂: 1.0 ppm, SO₂: 1.0 ppm, H₂S: 0.5 ppm, 温度: 35°C, 湿度: 70%RH)⁷⁾について検討する。図 4-2 に示す電話局の環境と同等であるとすると、大型計算機の設置環境は Battelle の Class I または II というきわめて腐食性の弱い環境として分類される。Battelle の Class I または II のガス腐食試験規格は、IEC Method3 と同等のガスを採用しており、長期間にわたる腐食を再現するには長い試験期間が必要となる。本規格は、表 4-2 に示すように高濃度ガスを採用しており、腐食加速率が大きく、効率的な規格といえる。現状では、

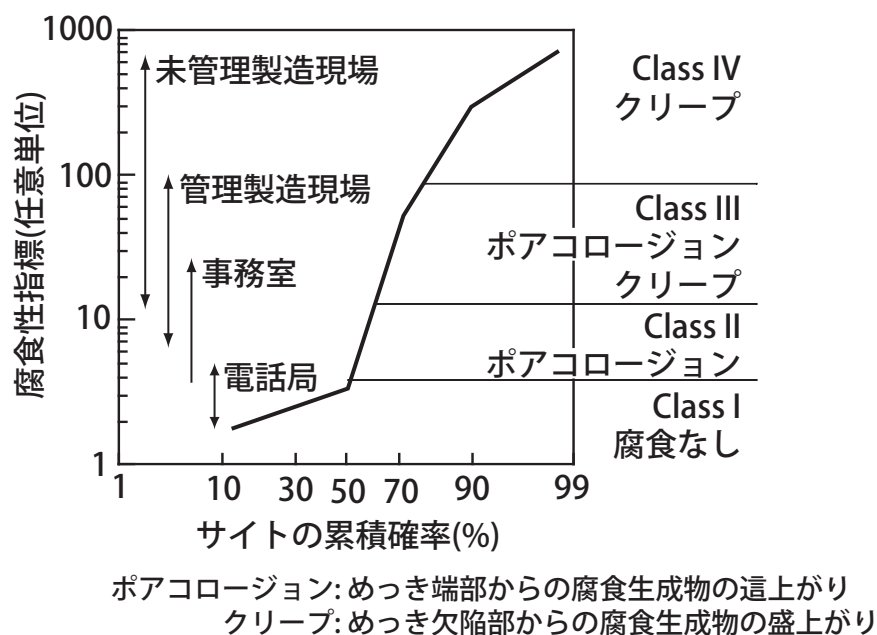


図4-2 世界各地の電子機器設置場所の腐食性指標分布³⁾

本規格の混合ガス環境に 30 時間曝露した電子接点部品の腐食損傷を, 耐用年数 (10 年) 相当の腐食損傷に対応させている。

4.3 計算機室の設置環境

代表的な計算機室 (サイト A, B), 一般事務所 (サイト C) の環境 (それぞれ空調された建屋内: 温度 20℃, 相対湿度 20 ~ 60%RH) の環境を測定した結果を表 4-3 に示す。一般事務室 (C-1) で H₂S が 0.01ppm 検出された以外, 全てのサイトでガス濃度は検出限界 (0.01ppm) 以下, 湿度は 0 ~ 50%RH であった。計算機室の環境は, 屋外の大気環境¹²⁾ に比べて, 清浄であり腐食性は弱いといえる。設置環境の測定には, 5 種の金属板 Cu, Ag, Al, Fe, Fe-Ni 合金を 1 ヶ月間暴露し, その腐食状態を比色法で判定して環境中のガス濃度 SO₂, H₂S, Cl₂ を推定する方法を採用した¹³⁾。この方法は, 比較的腐食性の強い環境において腐食性ガス濃度のレベルを評価するのに適している。計算機室のように清浄な環境を定量的に評価するためには別の方法が必要となる。設置環境の腐食性を評価するための腐食センサについては第 5 章で検討する。

表4-3 計算機室及び事務所の環境

サイト	SO ₂	H ₂ S (ppm)	Cl ₂	湿度 (%RH)
A-1*)	<0.01	<0.01	<0.01	0-50%
A-2*)	<0.01	<0.01	<0.01	0-50%
B-1	<0.01	<0.01	<0.01	0-50%
B-2	<0.01	<0.01	<0.01	0-50%
C-1(事務所)	<0.01	0.01	<0.01	0-50%
C-2(事務所)	<0.01	<0.01	<0.01	0-50%

*) 後述の回収品はサイトAで採取

4.4 電気接点部品の腐食評価

混合ガス腐食試験規格は計算機に搭載されている電気接点部品の促進試験として採用されているため、その膨大な評価データが蓄積されている。規格を見直すにあたり、混合ガスの濃度及び比率を変更すると、従来の評価データを有効活用することは難しい。一方、混合ガスの濃度及び比率を変更せずに試験時間のみを変更すると、従来の評価データとの相関が取り易く、それを有効活用することが可能である。そこで本研究では、混合ガス腐食試験規格の試験時間の適正化を検討した。

4.4.1 試験方法

(1) 供試コネクタ

図 4-3(a) に示す 46 ピンのエッジコネクタを対象に、未使用コネクタを混合ガス環境に曝露した混合ガス腐食試験品とサイトから所定期間後に回収した同一型番の回収品を

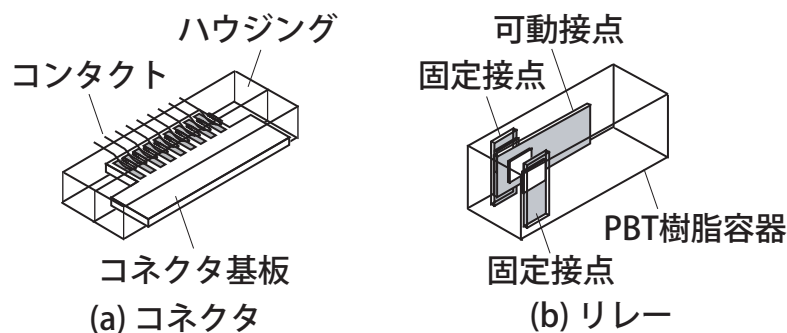


図4-3 供試した電気接点部品の外観

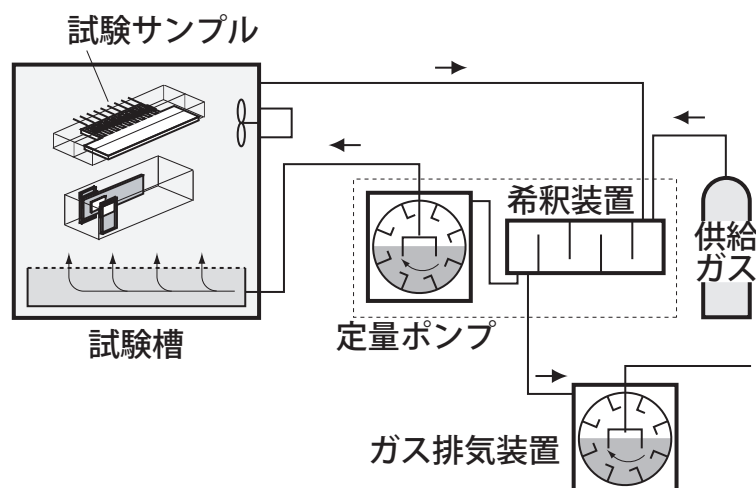


図4-4 混合ガス腐食試験装置の構成¹⁴⁾

比較評価した。コネクタ基板のめっき仕様は、Cu 下地に Ni めっき 1.8 μ m, Au めっき 3.8 μ m である。コネクタは、一定の接圧で接触しているコンタクトとコネクタ基板とで構成されている。

混合ガス腐食試験品は、ハウジングに内装されたコンタクトとコネクタ基板が接続された通常の嵌合品に加え、ハウジングを外したコネクタ基板単体の非嵌合品を所定のガス濃度環境 (NO₂: 1.0 ppm, SO₂: 1.0 ppm, H₂S: 0.5 ppm, 温度: 35℃, 湿度: 70%RH) に曝露したものである。混合ガス腐食試験は、図 4-4 に示す混合ガス腐食試験装置 (山崎精機研究所製 GH-180 形) を用いて、従来実績のある所定の濃度に希釈したガスを定量ポンプにより試験槽内へ供給する定流量法あるいは入口濃度規制法を採用した¹⁴⁾。回収品は、サイト A (表 4-3) で 10 年間 (1986 ~ 1995 年) 使用した計算機から回収したもの (嵌合品) である。大気環境中の腐食性ガス濃度は 1985 年以降現在に至るまで横ばい状態であり¹³⁾、回収品コネクタが曝露された環境の腐食性は、現在の環境のそれと同等と推定される。

(2) 供試リレー

図 4-3(b) に示すリレーを対象に、混合ガス腐食試験品と回収品を評価した。コネクタのめっき仕様は、Ni+Cu 下地に Ag めっきと Au+Ag めっき 3.0 μ m である。大気中の腐食性ガス、塵埃などから接点を保護するために、リレー接点は PBT 樹脂 (PolyButyrene Terephthalate Resin) の容器内に封入されている。なお、リレーの接点には、入力信号により切断される break 接点と逆に接続される make 接点とがある。

混合ガス腐食試験品は、PBT 容器内に接点部が実装された通常の密封品に加え、PBT 容器を外した開封品をガス腐食試験装置により所定のガス濃度環境に曝露したものであ

る。回収品は、サイト A で 9 年間（1987 ～ 1995 年）及び 11 年間（1985 ～ 1995 年）使用した大型計算機から回収したもの（密封品）である。コネクタと同様に、回収品リレーが曝露された環境の腐食性は、現在の環境のそれと同等と推定される。

(3) 測定方法

上記コネクタ、リレーの混合ガス腐食試験品及び回収品に対して、接触抵抗及び腐食面積を測定した。接触抵抗の測定には、ミリオームメータ（YHP 製 4328A）を用いた。コネクタのコンタクトとコネクタ基板にはそれぞれ測定用ケーブルが接続されているため、接触抵抗は測定用ケーブルの導体抵抗を含む値となる。腐食面積の測定には、画像処理装置を用いた。ここでは、電気接点の全面積に対して腐食部（変色部）が占める割合を腐食面積率と定義した。腐食生成物は、エネルギー分散型 X 線分析装置（フィリップス製 EDAX9900、以下 EDX と記す）により元素分析した。

接触抵抗及び腐食面積率のデータは以下に示す極値統計に基づき整理した^{3), 4)}。測定データ m 個を 1 つのサンプルとして、各サンプルごとの最大値 n 個を決定する。この n 個の最大値 x の分布 $Fy_n(x)$ は式 (4-1) で与えられる。

$$Fy_n(x) = \exp[-\exp\{-\alpha(x-u_n)\}] \quad (4-1)$$

式 (1) の両辺を 2 度対数をとって整理すると式 (4-2) になる。

$$x = -1/\alpha \cdot \ln \ln \{1/Fy_n(x)\} + u_n \quad (4-2)$$

ここで、 α はスケールパラメータ、 u_n は特性最大値である。したがって、各サンプルの x に対して $Fy_n(x)$ を $-\ln \ln \{1/Fy_n(x)\}$ でプロットして直線が得られれば、データは二重指数型最大値分布に従い極値統計により整理できる。

$1/\{1-Fy_n(x)\}$ の尺度で表される再帰期間 T は、平均して x を超えるようなデータが T 回の測定に 1 回の割合で出現することを意味する。ここでは、 $m=4$ 個の測定データを 1 つのサンプルとして再帰期間 $T=100$ を採用したため（計算機 1 台分として）、400 箇所の接点データの最大値が得られることになる。

4.4.2 試験結果

(1) コネクタ評価結果

サイト A で 10 年間使用した回収品コネクタ基板の外観写真を図 4-5 に示す。基板端部（写真下側）でわずかに腐食しているものの、摺動痕が残っている接触部付近で腐食損傷は認められなかった。基板端部の EDX 分析において、Au, Ni, Cu, S が検出された。さらに、図 4-5 に混合ガス腐食試験品コネクタ基板の外観写真を示す。混合ガス濃度を標準 $\times 2$ 倍 (NO_2 : 2.0 ppm, SO_2 : 2.0 ppm, H_2S : 1.0 ppm) にしたにもかかわらず、嵌


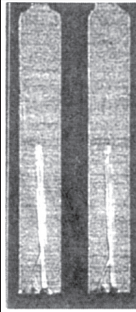
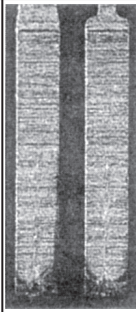
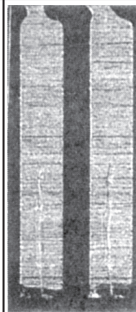
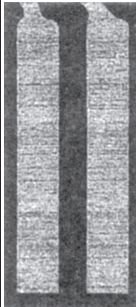


	サイトA 10年間 使用	混合ガス濃度: 標準濃度x2倍		
		0h	30h	50h
嵌合品				
非嵌合品				

図4-5 サイトA及び混合ガス腐食環境に曝露したコネクタコンタクトの外観写真

合品では，基板端部で腐食した以外接触部付近で腐食損傷は認められなかった．一方，図に示す標準ガス濃度及び標準×2倍ガス濃度で試験した非嵌合品では，接点周辺部のエッジ及び中心部のピンホールを起点として，基材金属の硫化物が表面に沿って広がるクリープ（めっきの端部からの腐食生成物の這上がり）及びポアコロージョン（めっきの欠陥部からの腐食生成物の盛上がり）が進行している．クリープによる腐食部のEDX分析において，回収品と同様にAu, Ni, Cu, Sが検出された．

10年間使用した回収品における接触抵抗の極値統計プロットを図4-6(a)に示す．図よりこのデータがほぼ直線で近似でき，接触抵抗の最大値が二重指数型最大値分布に従うことがわかる．標準×2倍ガス濃度に曝露した混合ガス腐食試験品における接触抵抗の極値統計プロットを図4-6(b)に示す．試験時間50時間経過した後，1箇所の接点でわずかに接触抵抗は増大したが，他の接点ではほとんど変化しなかった．

つぎに，10年間使用した回収品における腐食面積率の極値統計プロットを図4-7(a)に示す．接触抵抗データと同様に，このデータがほぼ直線で近似でき，腐食面積率の最大値が二重指数型最大値分布に従うことがわかる．標準×2倍ガス濃度に曝露した混合ガス腐食試験品における非嵌合品の腐食面積率の極値統計プロットを図4-7(b)に示す．非嵌合品では，試験時間50時間経過した後，コネクタコンタクトはほぼ全面（腐

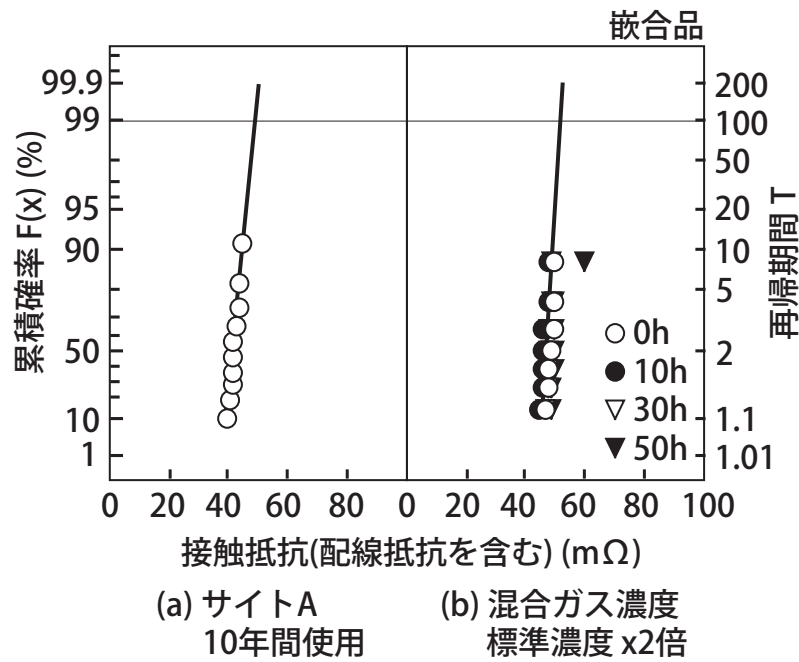


図4-6 コネクタコンタクトの接触抵抗の極値統計プロット

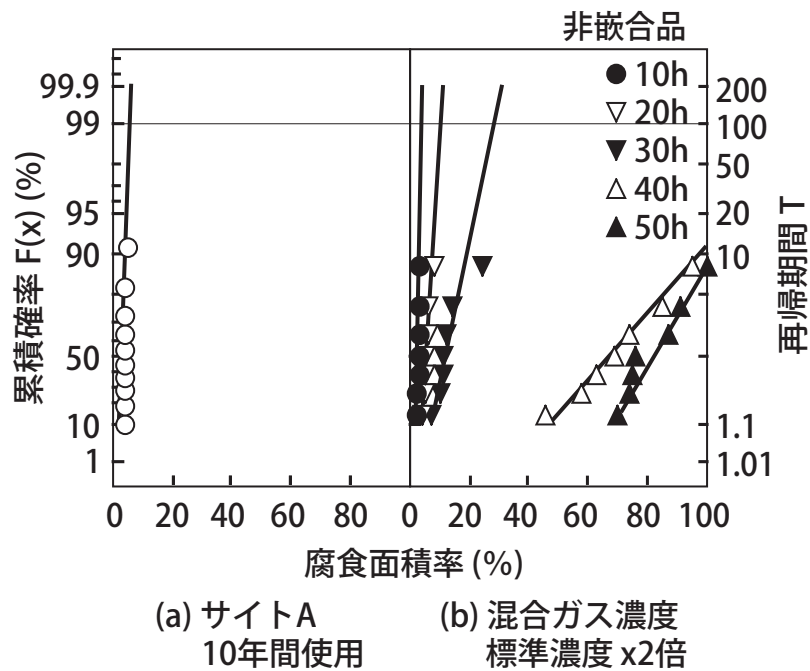


図4-7 コネクタコンタクトの腐食面積率の極値統計プロット

食面積率 100%) 腐食している。標準×2倍ガス濃度の混合ガス腐食試験における嵌合品、標準ガス濃度の混合ガス腐食試験における非嵌合品の腐食面積率も極値統計により整理した。

以上の接触抵抗及び腐食面積率の試験結果において、上記極値統計プロットでの再帰期間 $T=100$ のときの結果に基づき、接触抵抗と試験時間の関係を図 4-8 に、腐食面

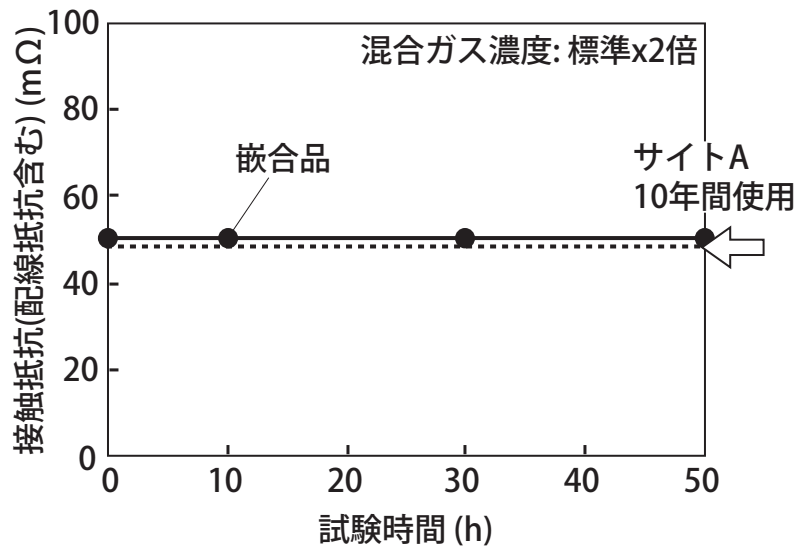


図4-8 混合ガス環境におけるコネクタコンタクトの接触抵抗の経時変化

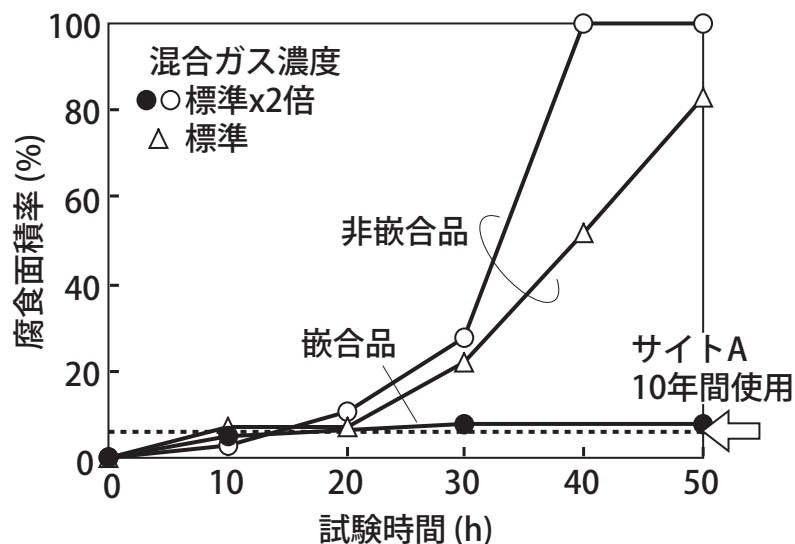


図4-9 混合ガス環境におけるコネクタコンタクトの腐食面積率の経時的変化

積率と試験時間の関係を図 4-9 に示す。標準×2 倍ガス濃度の混合ガス腐食試験でも、嵌合品の接触抵抗及び腐食面積率はほとんど変化していない。非嵌合品の腐食面積率は、試験時間と共に増大し、ガス濃度が高いほど大きな値を示した。また、嵌合品の腐食面積率は非嵌合品に比べて小さい。これは、ハウジングが障壁となり、ガスが接触部に十分供給されなかったためと考えられる。コネクタのハウジングは外気の遮断性に優れているためハウジングを通過するガス量は限られており、30 時間のガス腐食試験期間中にコネクタ接触部にガスは十分に供給されていないと推定される。混合ガス腐食試験品

に嵌合品を用いた場合、ハウジングの影響により接触抵抗及び腐食面積率を過小評価する危険性がある。回収品の腐食面積率は試験時間 10 時間の非嵌合品の腐食面積率と対応していることがわかる。

(2) リレー評価結果

サイト A で 11 年間使用した回収品の make 接点, break 接点の外観写真を図 4-10 に示す。接点周辺部でわずかに変色しているものの、接触部分付近で腐食損傷は認められなかった。周辺部の EDX 分析において、Au, Ag, Ni, Cu, S が検出された。さらに、図 4-10 に混合ガス腐食試験開封品の外観写真を示す。make 接点の周辺部からクリープが進行し、試験時間 30 時間後には接点全面にクリープが広がっている。クリープによる腐食部の EDX 分析において、回収品と同様に Au, Ag, Ni, Cu, S が検出された。break 接点では、接点周辺部で変色、接点中央部でポアコロージョンがわずかに認められた。また、混合ガス腐食試験密封品では接点周辺部で腐食は認められなかった。

11 年間使用した回収品における接触抵抗の極値統計プロットを図 4-11(a) に示す。図よりこのデータがほぼ直線で近似でき、接触抵抗の最大値が最大値の二重指数分布に従うことがわかる。回収品の接触抵抗は、break 接点より make 接点が大きな値を示したことから、以下では make 接点について検討した。標準の混合ガス腐食試験における開封品の接触抵抗の極値統計プロットを図 4-11(b) に示す。試験時間と共に接触抵抗が増大している。密封品では試験時間 30 時間経過した後でも接触抵抗が変化しなかった。腐食性ガスが PBT の容器を透過する量は限られており、30 時間のガス腐食試験期間中

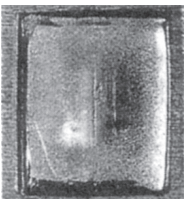





	サイトA 11年間使用	混合ガス濃度: 標準濃度	
		10h	30h
Break 接点			
Make 接点			

図4-10 サイトA及び混合ガス腐食環境に曝露したリレーコンタクトの外観写真

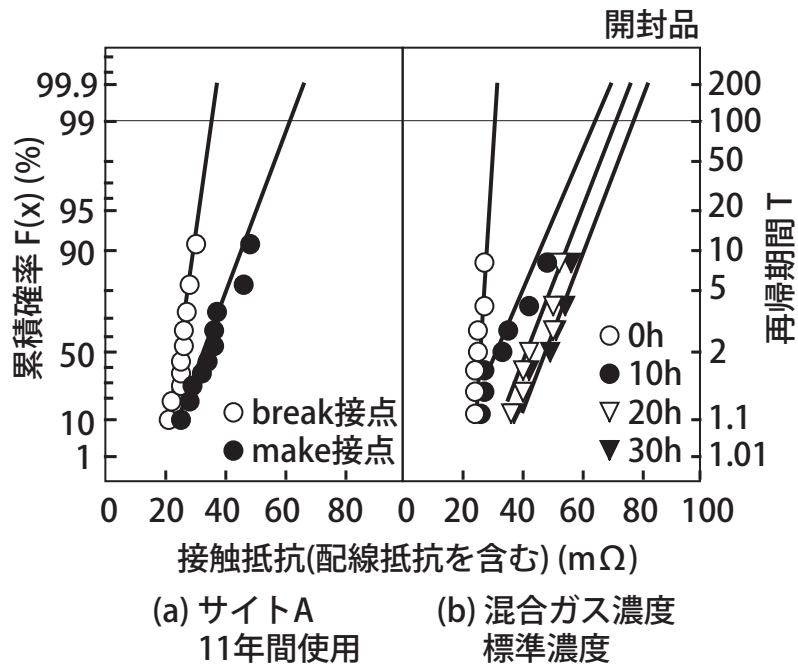


図4-11 リレーコンタクトの接触抵抗の極値統計プロット

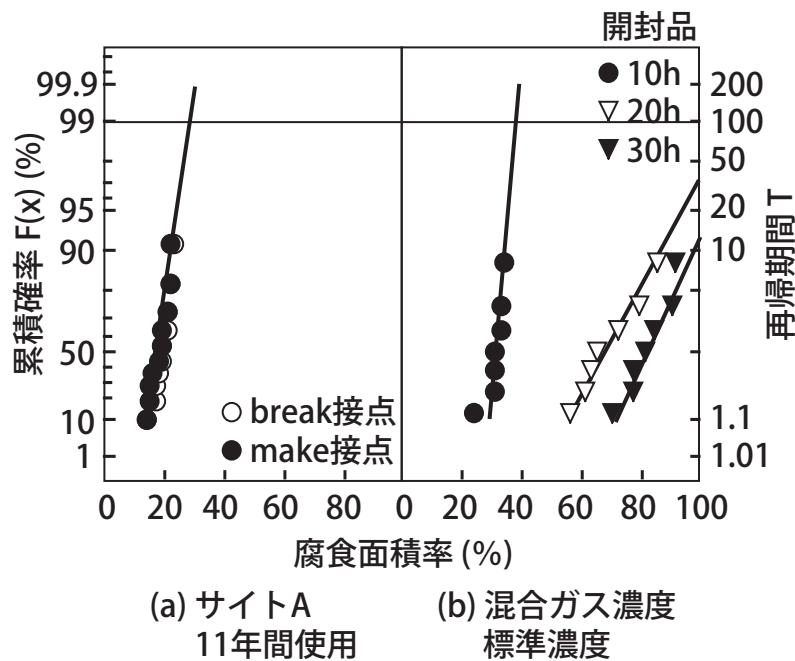


図4-12 リレーコンタクトの腐食面積率の極値統計プロット

にリレーの容器内にガスは供給されないと推定される。

つぎに、11年間使用した回収品における腐食面積率の極値統計プロットを図4-12(a)に示す。接触抵抗データと同様に、このデータがほぼ直線で近似でき、腐食面積率の最大値が二重指数型最大値分布に従うことがわかる。回収品の腐食面積率は、make 接点、break 接点ともにほぼ同様の値を示した。以下では、接触抵抗の場合と同様に make 接

点について検討した。標準のガス濃度に曝露した混合ガス腐食試験品における開封品の腐食面積率の極値統計プロットを図 4-12(b) に示す。試験時間 30 時間経過した後、ほぼ全面（腐食面積率 100%）腐食している。また標準×2 倍ガス濃度の混合ガス腐食試験における密封品の腐食面積率も極値統計により整理した。

以上の接触抵抗及び腐食面積率の試験結果において、上記極値統計プロットでの再帰期間 $T=100$ の場合の結果に基づき、接触抵抗と試験時間の関係を図 4-13 に、腐食面積率と試験時間の関係を図 4-14 に示す。開封品では腐食面積率に対応して接触抵抗も増えていることから、接触抵抗の増大は腐食性ガスによる接点のクリープが支配要因であると推定できる。密封品の腐食面積率は開封品に比べて小さい。これは、コネクタのハウジングと同様に PBT 容器が障壁となり、ガスが容器内部のリレー接点に十分供給されていないと考えられる。回収品の接触抵抗及び腐食面積率は試験時間 10 時間の開封品の接触抵抗及び腐食面積率と対応していることがわかる。

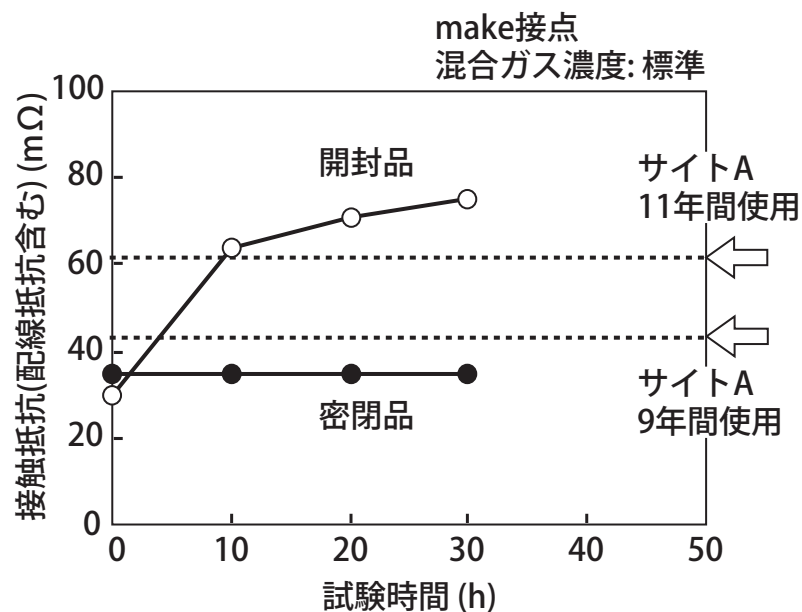


図4-13 混合ガス環境におけるリレーコンタクトの接触抵抗の経時的変化

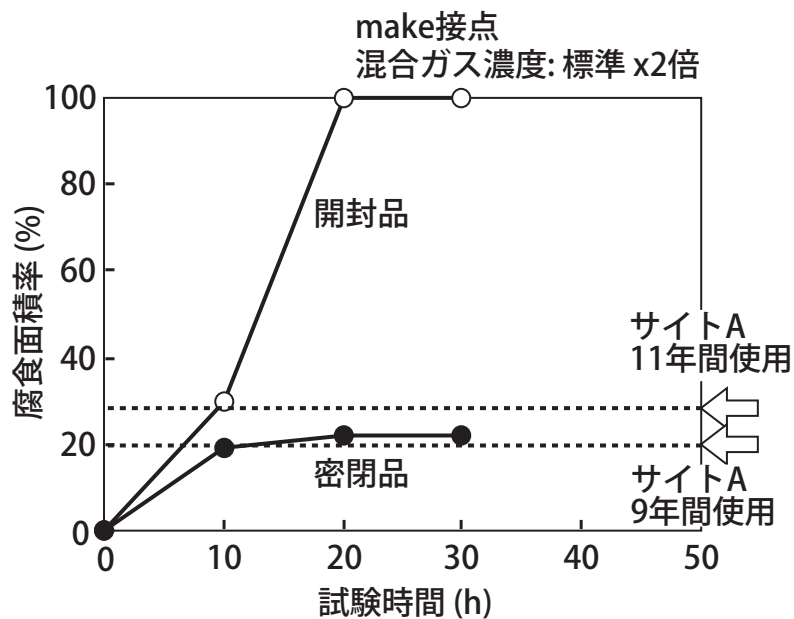


図4-14 混合ガス環境におけるリレーコンタクトの腐食面積率の経時的変化

4.5 密封構造部品の透湿性評価

リレー部品では、電気接点は密封容器（本リレーではPBT樹脂製）内に収められ、腐食損傷は少ないと推定される。しかし、回収品の接触抵抗及び腐食面積率が試験時間10時間の開封品と対応している。水分や腐食性ガスは、短期的には樹脂容器を透過しないが、長期的には樹脂容器を透過して、電気接点の腐食原因となると考えられる。電気部品の腐食は、部品表面での水分吸着による水膜の形成、その後の水膜への腐食性ガスの溶解により進行する。腐食の進行には、水膜の形成は不可欠であるため、樹脂容器における水分の拡散を検討した。樹脂容器中への水分拡散挙動に関する研究は、樹脂封止半導体パッケージや光部品パッケージを対象に検討されている^{15), 16)}。

4.5.1 解析方法

図4-15(a)に示すリレーのPBT容器表面からの水分の浸入挙動を解析するにあたり、容器の厚さに比べて表面積が十分大きいいため、容器を厚さ方向(x方向)の1次元拡散モデルで近似した(図4-15(b))。容器(面積A)内の空間V(リレー部品の体積は除く)に外部から拡散した水分が供給され、空間の蒸気圧は p 、水分(蒸気)重量は w となる。

樹脂中の水分濃度 $C(\text{mg}/\text{mm}^3)$ は、距離 $x(\text{mm})$ と時間 $t(\text{s})$ の関数で、フィックの第2法則で表される。

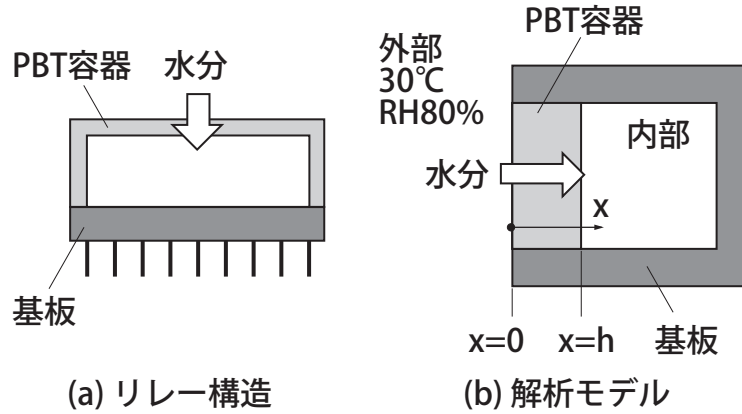


図4-15 リレー(PBT容器)の拡散モデルの概要

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4-3)$$

D は拡散係数 (mm^2/s) を表し、濃度に依存しないと仮定する。式 (4-3) の初期条件、境界条件は以下の通りである。

$$\text{初期条件：} C(t=0) = C_0 \quad (4-4)$$

$$\text{境界条件：} C(x=0) = p \cdot S \quad (4-5)$$

$$C(x=h) = r \cdot p_s \cdot S \quad (4-6)$$

C_0 は初期濃度を、 $S(\text{mg}/\text{mm}^3 \cdot \text{atm})$ は溶解度係数（単位蒸気圧において樹脂の単位体積に溶解する水分の重量）を表す。また、 $h(\text{mm})$ は樹脂容器の板厚を、 r は雰囲気相対湿度を、 $p_s(\text{atm})$ は雰囲気湿度における水の飽和蒸気圧を表す。

樹脂中の水分の移動量、すなわち単位時間、単位面積において空間に供給される水分重量（流束） ϕ ($\text{mg}/\text{s} \cdot \text{mm}^2$) は、式 (4-7) のフィックの第1法則で表される。

$$\phi = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4-7)$$

時間 $t=0 \sim t$ までに供給される水の重量 $w(\text{mg})$ は、式 (4-8) で表される。なお、 $w_0(\text{mg})$ は初期水分重量を表す。

$$w = w_0 + A \int_0^t D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} dt \quad (4-8)$$

水蒸気の単位重量当たりの体積、比容積 $v(\text{mm}^3/\text{mg})$ は、式 (4-9) で表される ($V(\text{mm}^3)$ は容器の体積)。

$$v = \frac{V}{w} \quad (4-9)$$

比容積 $v(\text{mm}^3/\text{mg})$, 蒸気圧 $p(\text{ata})$ との関係はボイルの法則より式 (4-10) で近似する (v_s (mm^3/mg) は飽和蒸気の比容積).

$$p = \frac{v_s}{v} p_s \quad (4-10)$$

以上より, 式 (4-1) ~ (4-10) を連立させて, 差分法による数値解析を行う.

樹脂を厚さ方向に n 等分し, 分割長さ Δx を式 (4-11) で求める.

$$\Delta x = \frac{h}{n} \quad (4-11)$$

本解析では, $n=10$ とした. 時間 t の分割長さを Δt とする. $x=i \cdot \Delta x, t=j \cdot \Delta t$ における $C(x, t)$ の値を C_{ij} , $t=j \cdot \Delta t$ における w, p の値を w_j, p_j とする. 拡散方程式 (4-3) は式 (4-12) のように離散化する.

$$\frac{C_i^j - C_i^{j-1}}{\Delta t} = \frac{D}{(\Delta x)^2} (C_{i+1}^{j-1} - 2C_i^{j-1} + C_{i-1}^{j-1}) \quad (4-12)$$

式 (4-12) を変形する.

$$C_i^j = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} (C_{i+1}^{j-1} + C_{i-1}^{j-1}) + \left(1 - \frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2}\right) C_i^{j-1} \quad (4-13)$$

$x=0$ における濃度勾配 $\partial C / \partial x$ は, 式 (4-14) の 3 点差分法を用いた.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{1}{2\Delta x} (-3C_0 + 4C_1 - C_2) \quad (4-14)$$

これより, $t=j \cdot \Delta t$ における水分濃度 w_j は式 (4-15) で表される.

$$w_j = w_{j-1} + \frac{AD\Delta t}{2\Delta x} (-3C_0^j + 4C_1^j - C_2^j) \quad (4-15)$$

式 (4-5), (4-9), (4-10), (4-15) より, p^j は式 (4-16) で表される.

$$p^j = \frac{v_s p_s}{V} \left\{ w^{j-1} + \frac{AD\Delta t}{2\Delta x} (4C_1^j - C_2^j) \right\} / \left(1 + \frac{v_s p_s}{V} \frac{AD\Delta t}{2\Delta x} 3S \right) \quad (4-16)$$

p^j を用いて, 式 (4-5) から C_0^j , 式 (4-15) から w_j が求められる.

4.5.2 PBT の物性値

リレー容器内への透湿挙動を解析するにあたり, 容器材質である PBT 樹脂の物性値 (拡散係数 D 及び溶解度係数 S) が必要となる.

PBT 樹脂の溶解度係数は, データが公表されている飽和吸水率 (0.3wt%, 23℃) ¹⁷⁾ から密度 ($1.3\text{g}/\text{cm}^3$) を用いて換算し, $S=0.0039\text{mg}/\text{mm}^3 \cdot \text{atm}$ を採用した.

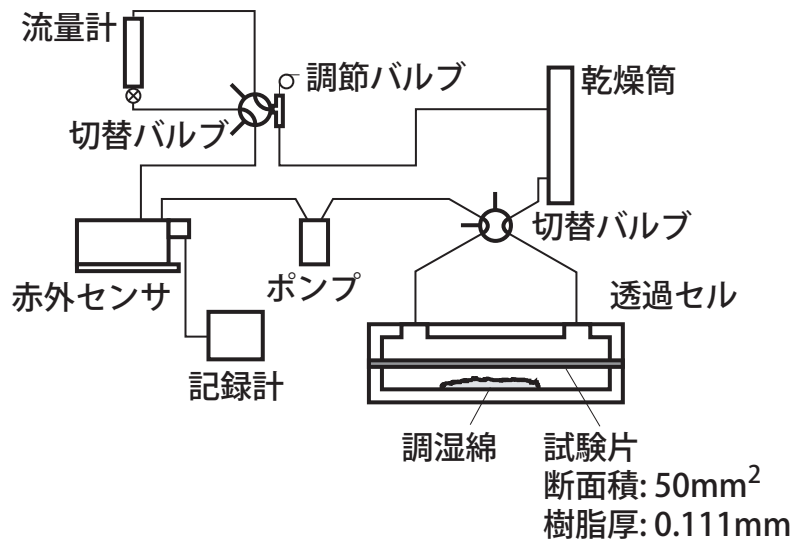


図4-16 水蒸気透過度測定装置の概要¹⁸⁾

また拡散係数は、JIS K7129「プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度測定方法」¹⁸⁾ に準じて測定した。図 4-16 に試験装置の概要を示す。透過セルは、試験片によって乾燥空気室と調湿室に隔てられている。乾燥空気室と試験片面は、乾燥空気流に曝されており、試験片を通して透過する水蒸気はこの乾燥空気中に混合され、赤外センサを用いて水蒸気量を測定する。この試験において、試験片中の水分は平衡状態にあることから、境界条件を以下に示す。

$$\text{境界条件 : } c(x=0)=0 \quad (4-17)$$

$$: c(x=h)=S \times 1(\text{atm}) \quad (4-18)$$

式 (4-7) から、乾燥空気室に供給される水分重量は式 (4-19) で表される。

$$\phi = D \left(\frac{C_{x=h} - C_{x=0}}{h} \right) = \frac{DS}{h} \quad (4-19)$$

時間 $t=0 \sim t$ までに供給される水の重量 $w(\text{mg})$ は、式 (4-15) に式 (4-19) を代入して得られる。なお、初期水分重量は $w_0=0$ と仮定した。

$$w = At \frac{DS}{h} \quad (4-20)$$

JIS K7129 における水蒸気透過度は、式 (4-21) で表される数値である。

$$\frac{w}{At} = \frac{DS}{h} \quad (4-21)$$

水蒸気透過度と板厚の積は水蒸気透過係数と呼ばれ、拡散係数 D と溶解度係数 S の積で表される。PBT 試験片の水蒸気透過係数 $DS=1.54 \times 10^{-8} \text{mg/mm} \cdot \text{s}$ (40℃) と溶解

度係数 ($S=0.0039\text{mg/mm}^3 \cdot \text{atm}$) を用いて、拡散係数 $D=3.95 \times 10^{-6}\text{mm}^2/\text{s}$ を算出した。

4.5.3 解析結果

リレーを実環境において長期にわたり使用した場合、及び混合ガス腐食試験に供した場合について、PBT 容器内への水分拡散の経時的变化について検討した。解析のための基礎データを表 4-4 に示す。境界条件として、外部の環境は大型計算機の設置環境の限界である温度 30°C 、相対湿度 80% に設定した。また、初期のリレー内部の水分濃度は 0g/mm^3 と仮定した。

PBT 容器の板厚方向の水分量分布の経時的变化を図 4-17 に示す。図中 $x/L=0$ がリレーの外部、 $x/L=1$ が内部である。外気の水分は樹脂中に侵入して 10 分経過後に容器内部

表4-4 解析のための基礎データ

項目	データ
PBT容器 板厚	0.2mm
表面積	420mm^2
容積	750mm^3
PBT 溶解度係数	$3.9\mu\text{g/mm}^3 \text{atm}$
拡散係数	$3.95 \times 10^{-6}\text{mm}^2/\text{s}$
初期条件 容器内水分量	0mg/mm^3
境界条件 周囲環境	$30^\circ\text{C}, 80\%\text{RH}$

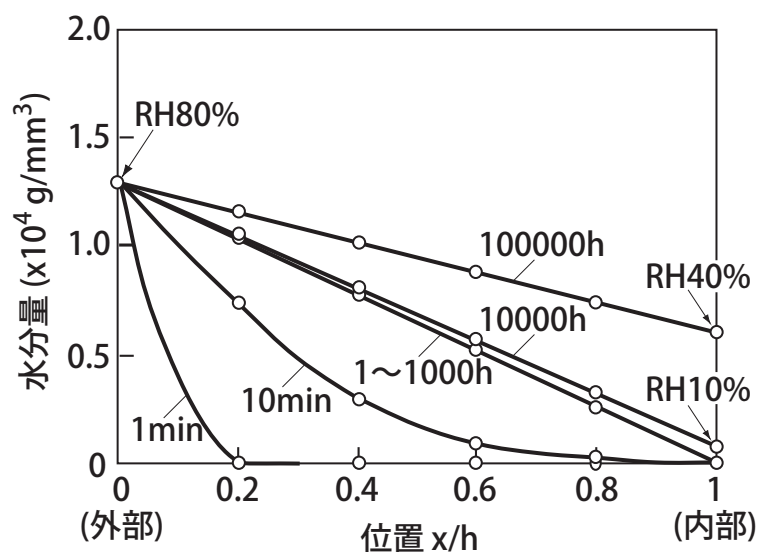
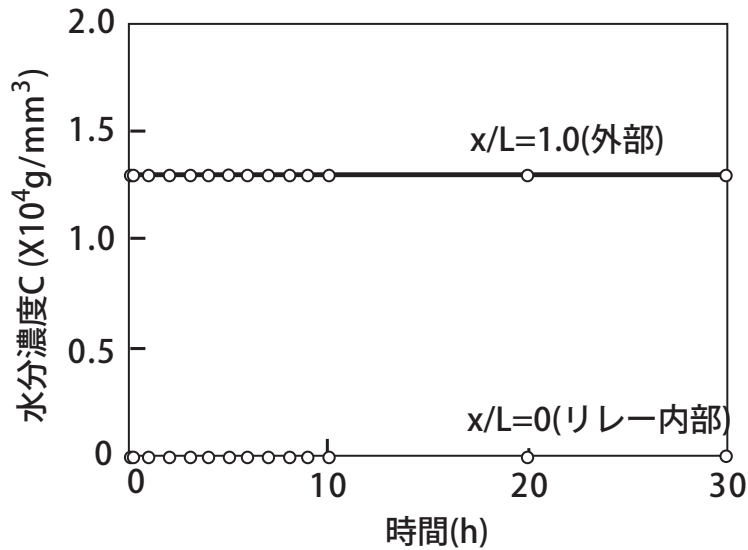
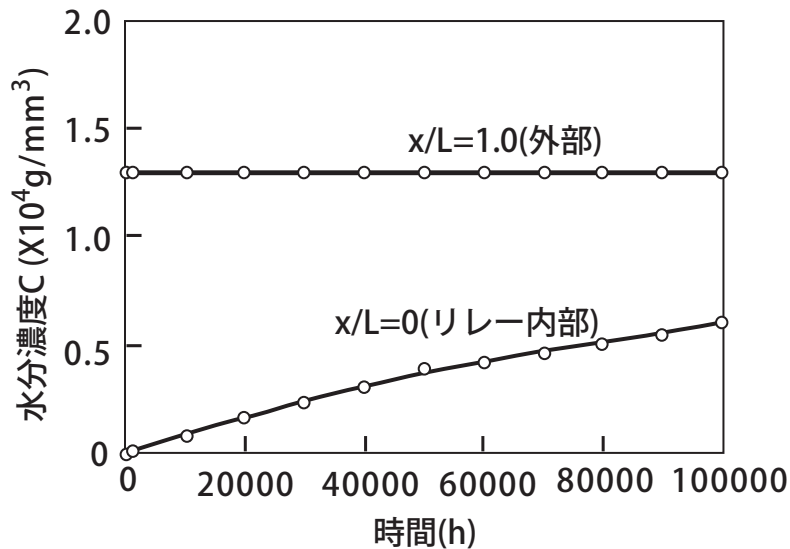


図4-17 PBT容器の板厚方向の水分量分布の経時的变化



(a) 混合ガス腐食試験を想定した短時間データ



(b) 実環境を想定した長時間データ

図4-18 PBT容器内の水分濃度の経時的変化

に到達する．その後 1000 時間経過後から徐々に内部空間の湿度が増大する．混合ガス腐食試験を想定した短時間における PBT 容器内の水分濃度の経時的変化を図 4-18(a) に示す．リレー外部 ($x/L=0$) は，80%RH に固定されており，リレー内部 ($x/L=1$) の水分濃度は 30 時間経過後も 0g/mm^3 (内部の湿度：RH0%) のままである．一方，図 4-18(b) に，実環境を想定した長期間における PBT 容器内の水分濃度の経時的変化を示す．リレー内部は，徐々に水分が蓄積して計算機の耐用年数 (10 年：87600 時間) 後に水分量が 0.5g/mm^3 (湿度換算で 35%RH) となった．初期のリレー内部の水分濃度は 0g/mm^3 を仮定したが，大気中で組立てたリレーの内部には大気の湿度 (室温で

40%RH 前後) 相当の水分が含まれている。この場合, リレー内部の湿度は耐用年数(10年)後に 75% 前後に達し, リレー内部は外部とほぼ同じ環境に曝されている。

4.6 混合ガス腐食試験の適正試験条件の提案

接点部の損傷モードはクリープまたはポアコロージョンであり, これらの損傷モードと相関がある接触抵抗及び腐食面積率の母集団の最大値は極値統計手法により求めることができた。今回対象としたコネクタ及びリレーの腐食損傷を評価した結果, 設置サイトでの 10 年間の腐食損傷を加速評価するためには, 現行の混合ガス腐食試験 (NO_2 : 1.0 ppm, SO_2 : 1.0 ppm, H_2S : 0.5 ppm, 35°C , 70%RH) の曝露時間は 10 時間が適正であることがわかった。従来法との相関が取り易く, 従来データを有効活用することができるよう, 混合ガス濃度は現状のガス濃度及び比率を変更せず, 試験時間のみを従来の 30 時間から 10 時間に変更する。

樹脂容器で密封されたリレーを実環境に放置した場合, 腐食性ガス及び水分は長期的には樹脂容器を透過して, 内部の接点部に到達する。一方, 混合ガス腐食試験は曝露時間が短いため, 腐食性ガス及び水分は容器内部の接触部に到達していない。樹脂容器で密閉されたリレーは, 混合ガス環境に曝露されても設置サイトの環境を再現できないため, 開封状態で混合ガス腐食試験を実施する必要がある。従来は, 密閉状態のリレーに対して混合ガス腐食試験を実施していたが, リレーの電気接点の耐食性に裕度があった

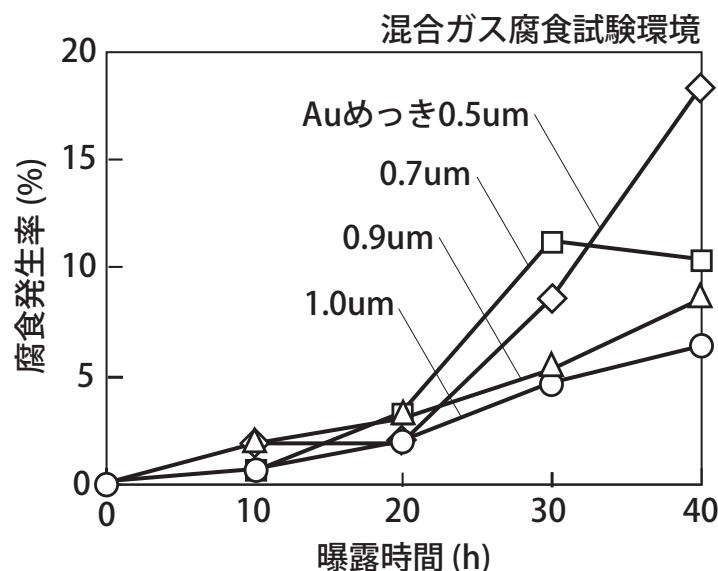


図4-19 コネクタコンタクトの腐食発生率に及ぼす Auめっき厚さの影響

ため腐食障害に至らなかったものと考えられる。

本提案の試験条件を用いて、コネクタコンタクトの金めっき薄肉化を検討した。混合ガス環境に曝露したコンタクトの腐食発生率に及ぼすめっき厚さ（0.5 ～ 1.0 μ m）の影響を図 4-19 に示す。腐食発生率は、供試コンタクトのうちクリープが発生した数を百分率で表したものである。めっきが薄くなるに従いめっき端部の欠陥や表面のピンホールが増大するため、腐食発生率が増加している。ここで試験時間として 30 ～ 50 時間を採用した場合、0.5 ～ 0.7 μ m めっき品は 0.9 ～ 1.0 μ m めっき品に比べて腐食発生率が高く耐食性に劣るという評価になる。試験時間が 10 時間ならば、0.5 μ m ～ 1.0 μ m のめっき品は同等の腐食発生率であり、これらは同等の耐食性を有している。本提案の試験条件を採用すれば、試験時間の短縮と共に、電気接点部のめっき薄肉化によるコスト低減に貢献できる。

4.7 まとめ

計算機室に設置される空冷計算機に対して、電子・電気部品のうち腐食損傷を受け易い電気接点部品に注目し、電気接点部品のぼらつきの大きい腐食損傷を評価する統計手法を確立した。この統計手法により電気接点部品の腐食損傷を評価して混合ガス腐食試験の試験条件を適正化した。これにより、電気接点部品の低コスト化を図ることができた。以下、本章で検討した結果を述べる。

- (1) 接点部品の接触抵抗及び腐食面積は、二重指数型最大値分布に従うことから、極値統計により整理できることを明らかにした。
- (2) 今回対象とした回収品と混合ガス腐食試験品の腐食損傷を極値統計を用いて比較評価した結果、設置フィールドでの 10 年間の使用に相当する混合ガス腐食試験の曝露時間は、10 時間が適正であることを明らかにした。混合ガスの濃度及び比率は変更せず試験時間のみを変更する方法は、従来法との相関がとり易く、従来のデータを有効活用することができる。
- (3) 短期的には腐食性ガスを通さない樹脂容器でも、長期的には腐食性ガスを通すため、今回対象としたリレーは開封状態で混合ガス腐食試験を実施する必要があることを明らかにした。
- (4) 本試験条件を採用することにより、試験時間の短縮と共に、電気接点部品のめっき薄肉化によるコスト低減に貢献できることを明らかにした。

4.8 参考文献

- 1) 林導, 金沢泰江, OMRON TECHNICS, 30, 62 (1990).
- 2) 林導, 金沢泰江, OMRON TECHNICS, 30, 264 (1990).
- 3) Y. Ishikawa: Boshoku Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 28, 278 (1979).
- 4) Y. Ishikawa: Boshoku Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 29, 576 (1980).
- 5) IEC 60068-2-60 Ed. 2.0:1995 (b), Environmental testing - Part 2: Tests - Test Ke: Flowing mixed gas corrosion test (1995).
- 6) JIS H8620, 工業用金及び金合金めっき (1998), JIS H8621, 工業用銀めっき (1998).
- 7) M. Kishimoto, Proc. 9th Int. Conf. On Electric Contact Phenomena, 377 (1978).
- 8) W. H. Abbott, Br. Corros. J., 24, 153 (1989).
- 9) R. R. Gore, IEEE Trans. CHMT, 13(1), 27(1990).
- 10) S. Haraguchi and S. Ide, Zairyo-to-Kankyo, 49, 655 (2000).
- 11) 平本抽, 秋本昌子, 田中美和子, 野見山敦子, 日本材料学会腐食防食部門委員会第46回研究集会資料, 1 (1997).
- 12) T. Iikawa, Y Udo and E. Nakajima, Corrosion Science, 35, 735 (1993).
- 13) 環境庁大気保全局大気規制課: 平成8年版日本の大気汚染状況 (1996).
- 14) 横井康夫, RCJ 第2回電子デバイスの信頼性シンポジウム予稿集, 63 (1992).
- 15) 北野誠, 河合末男, 西村朝雄, 西邦彦, 日本機械学会論文集A編, 55-510 (1989).
- 16) 村田則夫, 西史郎, 工業材料, 42, 15, 55 (1994).
- 17) プラスチック材料・成形機の特性・仕様集, 工業材料12月号臨時増刊号, 34, 14 (1986).
- 18) JIS K 7129:1992, プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法 (機器測定法) (1992).

第5章 設置環境の腐食性を評価する腐食センサの開発

5.1 序論

計算機では、搭載される電子・電気部品のみならず腐食が電気特性、磁気特性に変化を与えて故障や誤動作の原因となる。電子部品の腐食を抑制するためには、電子・電気材料への対策よりも、腐食環境の形成を阻止する環境制御や構造制御の対策が有効であると指摘された¹⁾。ただし、計算機は購入品を含めて多数の電子部品で構成されているため、全ての電子部品に対して耐食構造設計を行うことは困難である。そこで、温湿度、腐食性ガス、塵埃などの腐食要因を除去する環境制御の対策が有効となる。すなわち、計算機の設置環境の腐食性を評価して、その評価結果に基づき、空調またはフィルタの設置により環境を改善する対策である。

これまで計算機を含む電子装置の設置環境の腐食性を評価するために、温湿度、腐食性ガス、塵埃などの腐食要因を定量化して総合的に評価する方法²⁾、各腐食要因の複合化された結果として金属の腐食量から評価する方法^{3,4)}が提案されている。このうち金属の腐食量を測定する方法には、積算測定法及び連続測定法がある。積算測定法ではカソード還元法^{3,4)}、化学分析法^{5,6)}により金属試験片の平均腐食量を、連続測定法では例えば水晶振動子微量天秤法 (Quartz Crystal Microbalance)^{7,8)}により逐次金属薄膜電極の腐食量を、測定する。ここで、積算測定法では腐食量のその場測定が難しく、また連続測定法では高価で特殊な測定系が必要となる。

本研究では計算機の設置環境の腐食性を金属の腐食量により評価する方法に注目し、機器分析を必要としないその場測定型腐食センサ及び低コストで簡単な測定系からなる連続測定が可能な電気抵抗型腐食センサを試作した。さらに、試作した腐食センサを計算機の設置環境に曝露してその有効性を検討した。

5.2 腐食センサの原理

5.2.1 その場測定型腐食センサ

その場測定型腐食センサは、透明基板とその基板上に段階的に膜厚が異なるように形成された金属薄膜とで構成されている (図 5-1(a) では、例として膜厚 $t_1 \sim t_5$ の 5 種類の金属薄膜で構成されている)。腐食センサを環境に曝露すると、金属薄膜は曝露面側 (側面図で左側) から腐食する。腐食センサの金属箔膜の表面に厚さ t_c の腐食皮膜を形成し

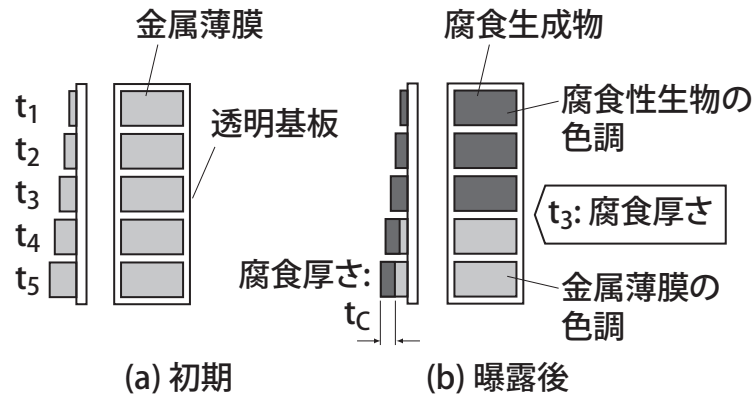


図5-1 その場測定型腐食センサの原理

た場合を図 5-1(b) に示す．膜厚 t_1, t_2, t_3 の金属薄膜では透明基板の界面まで全て腐食しているのに対し，膜厚 t_4, t_5 の金属薄膜では透明基板の界面まで腐食皮膜が到達していない．透明基板を通して（側面図で右側から）腐食センサを観察すると，膜厚 t_1, t_2, t_3 の金属薄膜は腐食皮膜の色調に変化しているが，膜厚 t_4, t_5 の金属薄膜は金属の色調のままである．このように腐食していない金属薄膜とその腐食皮膜の色調の違いを目視で判断することにより，金属薄膜の腐食皮膜厚さレベルを測定できる．なお，腐食センサの測定範囲及び測定感度は，金属薄膜の膜厚により調整できる．

さらに，蛍光 X 線分析装置（OXFORD 製 WDX400，以下 XRFS と記す，分析条件：加速電圧 20kV，試料電流 10nA，分析エリア $\square 200\mu\text{m}$ ）を用いて腐食皮膜を含む金属薄膜における検出元素の原子数濃度を測定することにより，金属薄膜の腐食皮膜厚さが精度良く算出される．例として，Ag 薄膜が硫化して Ag_2S からなる腐食皮膜を形成した場合を考える．Ag 薄膜の腐食皮膜厚さ t_c は式 (5-1) で表される．

$$t_c = t_0 \cdot 2C_S / C_{Ag} \quad (5-1)$$

ここで， t_0 は Ag 薄膜の初期厚さ， C_{Ag} ， C_S は Ag_2S の腐食皮膜を含む Ag 薄膜における Ag，S の原子数濃度を表す．この方法では，Ag 薄膜が十分に薄いため X 線が下地基板（ここでは透明基板）まで侵入することを前提として，Ag と S の原子数濃度を測定する．このため，XRFS の X 線強度が変動しても，原子数濃度比 $2C_S / C_{Ag}$ は常に一定に保たれる．標準物質（例えば ZnS ）により X 線強度を校正する必要はない．なお，下地基板に含まれる S 成分は検出限界以下であったため，これによる補正は行わなかった．

5.2.2 電気抵抗型腐食センサ

電気抵抗型腐食センサは，絶縁基板とその基板上に形成された金属薄膜電極とで構成

されている（図 5-2）．電極に金属薄膜を採用することにより，寸法精度が高いために再現性の良い，かつ断面積が小さいため感度の高いセンサを製作できる．腐食センサを環境に曝露すると，金属薄膜電極が曝露面側（図で上側）から腐食する．ここでは，厚さ t_c の腐食皮膜を形成した場合を考える．金属薄膜が均一な腐食皮膜を形成すること，その腐食皮膜が絶縁体であること（もしくは腐食皮膜の電気抵抗値が金属薄膜のそれに比べて十分に大きいこと）を仮定すると，以下のように金属薄膜電極の腐食皮膜厚さを電気抵抗値として測定できる．

初期における金属薄膜電極の電気抵抗値 R_0 は式 (5-2) で表される．

$$R_0 = \rho \cdot L / [w \cdot t_0] \quad (5-2)$$

ここで， t_c ， w ， L は金属薄膜電極の初期厚さ，幅，長さ， ρ は金属薄膜の体積抵抗率である．また，厚さ t_c の腐食皮膜を形成した金属薄膜電極の電気抵抗値 R_1 は式 (5-3) で表される．

$$R_1 = \rho \cdot L / [w \cdot (t_0 - t_c)] \quad (5-3)$$

式 (5-2) と式 (5-3) から，金属薄膜電極の腐食皮膜厚さ t_c は式 (5-4) で表される．

$$t_c = t_0 \cdot [1 - (R_0 / R_1)] \quad (5-4)$$

なお，腐食皮膜厚さ t_c は，金属薄膜電極の幅 w ，長さ L に依存しない．また，腐食センサの測定範囲及び測定感度は，金属薄膜の膜厚により調整できる．

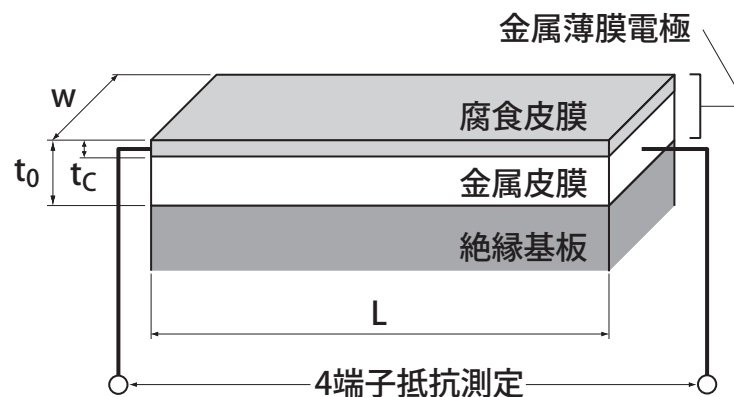


図5-2 電気抵抗型腐食センサの原理

5.3 試験方法

5.3.1 その場測定型腐食センサ

(1) 試作方法

金属薄膜材料には，電子・電気材料として実績があり，また腐食性ガス（特に還元性硫黄）に対して感受性が高い Ag を採用した．基板には透明ソーダライムガラス（100

× 100 × 1mm) を用い、それを洗浄（セリウム手研磨，水洗，アルカリ超音波洗浄，市水超音波洗浄，温純水乾燥）後に，所定の寸法にハーフダイシングした．この基板の上に Ag 薄膜を DC マグネトロンスパッタ装置（ターゲット：Ag（99.99%），背圧： $<4.0 \times 10^{-4}$ Pa，スパッタガス：Ar，スパッタ圧： 4.0×10^{-1} Pa，投入電力： $0.8\text{A} \times 358\text{V}$ ）により形成した．

Ag 薄膜の表面形状を走査型電子顕微鏡（日立製 S-4000，以下 SEM と記す）により観察し，その膜厚を接触式段差計により測定した．さらに，その密度を物理法により算出した．ここで，透明ソーダライムガラス基板（100 × 100 × 1mm）に形成した Ag 薄膜の重量を酸分解高周波誘導結合プラズマ発光分光法（以下 ICP と記す）により測定し，またその体積を薄膜の膜厚とスパッタ面積（基板寸法）から算出した．

試作したその場測定型腐食センサを図 5-3 に示す．膜厚 24, 36, 69, 100, 159nm（成膜後に膜厚を測定）の Ag 薄膜を形成したガラス基板をそれぞれ 12 × 6mm に切断した後，膜厚順に並べて非成膜面側から観察できるように透明ケースに取り付けた．また，Ag 薄膜の下半分を成膜面側から透明テープでコーティングして金属薄膜の色調を保持することにより，曝露後に金属薄膜と腐食皮膜の色調の違いを判別し易くした．

(2) 基礎試験

試作腐食センサを，接点部品の大気腐食に対する促進試験環境（NO₂: 1.0ppm, SO₂: 1.0ppm, H₂S: 0.5ppm, 35℃，75%RH，以下混合ガス環境と記す）⁹⁾ に曝露した．所定期間ごとに腐食センサを取出して，Ag 薄膜の腐食皮膜厚さを目視測定した．比較対象として，Ag 板試験片（純度 99.9%）を同一の混合ガス環境に曝露して，カソード還元

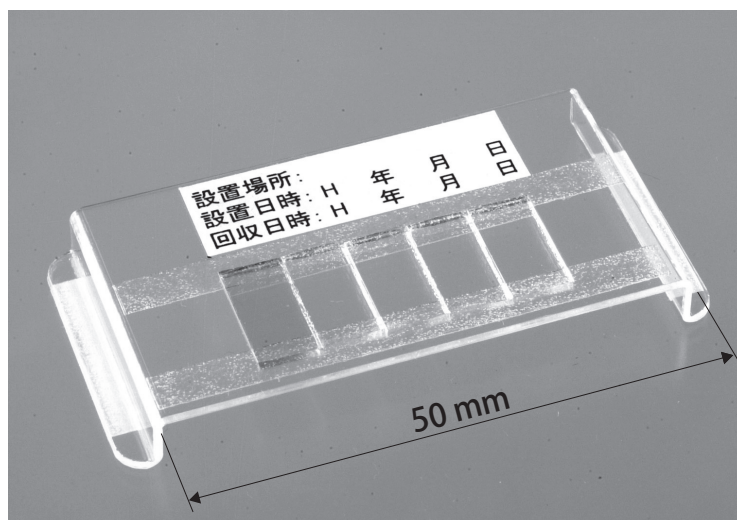


図5-3 その場測定型腐食センサの外観

法（窒素脱気 0.1N-KCl 水溶液，カソード電流密度 -0.02 mA/cm^2 ，室温）¹⁰⁾ によりその腐食皮膜の同定と腐食皮膜厚さを測定した。

また，後述する重工業プラントの計算機室に曝露した腐食センサを用いて，膜厚の異なる Ag 薄膜の腐食皮膜厚さを XRFS に基づく方法で測定した．すなわち，腐食皮膜を含む Ag 薄膜の Ag と S の原子数濃度を XRFS 分析により測定し，その原子濃度比 $2C_s/C_{Ag}$ から Ag 薄膜の腐食皮膜厚さを式 (5-1) により算出した。

(3) 設置環境の測定

重工業プラント（茨城県）の工程ごとに配置されている 5 箇所（工程 A ～ E）の計算機室（制御装置を設置した部屋）に，試作したその場測定型腐食センサを 2 ヶ月間曝露し，Ag 薄膜の腐食皮膜厚さを目視測定した．さらに上記腐食センサの膜厚 159nm の Ag 薄膜を用いて，その腐食皮膜厚さを XRFS 分析に基づく方法で測定した。

5.3.2 電気抵抗型腐食センサ

(1) 試作方法

Ag 薄膜電極はその場測定型腐食センサで用いた Ag 薄膜と同一プロセスにより形成しており，ここではその説明を省略する。

試作した電気抵抗型腐食センサの Ag 薄膜電極の形状を図 5-4 に示す．膜厚 $t=267\text{nm}$ ，長さ $L=6, 11, 21\text{mm}$ ，幅 $w=0.25, 0.5, 1.0\text{mm}$ を組み合わせて合計 9 種類の Ag 薄膜電極を作成した．電極の両側に設けたパッド部に抵抗測定用リード線（各パッド 2 本）を導電性接着剤で接合し，さらに接合部を腐食防止のためにエポキシ接着剤で封止した。

Ag 薄膜電極の電気抵抗の測定は，配線抵抗や接触抵抗を除くため，4 端子抵抗法を

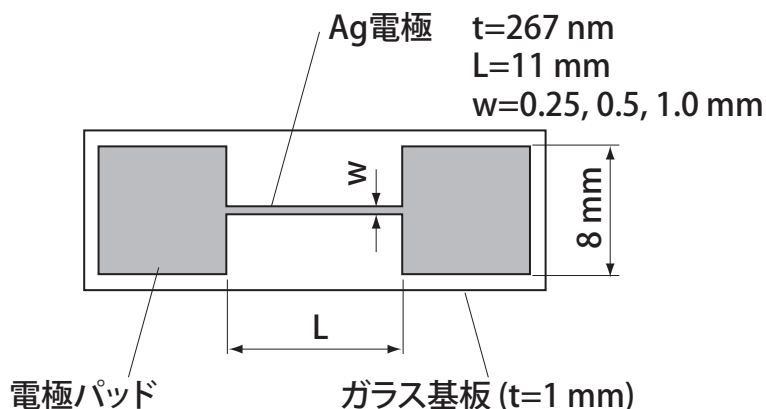


図5-4 電気抵抗型腐食センサ電極の形状

採用した。まず、Ag 薄膜電極の初期特性として試作した全種類の Ag 薄膜電極に対して 25℃における電気抵抗を測定し、さらに膜厚 $t=267\text{nm}$ 、長さ $L=11\text{mm}$ 、幅 $w=0.5\text{mm}$ の Ag 薄膜電極に対して恒温槽中で 0 ～ 50℃における電気抵抗を測定した。

(2) 基礎試験

電気抵抗型腐食センサを、その場測定型腐食センサと同じく混合ガス環境に曝露し、Ag 薄膜電極の電気抵抗を 3 分間隔で測定した。測定した電気抵抗値から Ag 薄膜の腐食皮膜厚さを式 (5-4) により算出した。

(3) 設置環境の測定

電子計算機を設置した一般の事務所（茨城県）に、試作した電気抵抗型腐食センサを 1 ヶ月間曝露した。曝露期間にわたり Ag 薄膜の電気抵抗、及び温湿度を 3 分間隔で測定した。測定した電気抵抗値から Ag 薄膜の腐食皮膜厚さを式 (5-4) により算出した。また、比較対象として、専用の電子計算機室に Ag 板を曝露し、カソード還元法によりその腐食皮膜厚さを測定した。

5.4 試験結果

5.4.1 その場測定型腐食センサ

(1) 試作結果

DC マグネトロンスパッタ装置を用いて形成した膜厚 24nm、159nm（成膜後に膜厚を測定）の Ag 薄膜表面の SEM 観察結果を図 5-5 に示す。Ag 薄膜はガラス基板表面に全面均一で粒状に形成され、膜厚が厚くなると粒の粗大化が認められた。膜厚 159nm の Ag 薄膜に対して、物理法により求めた密度は、 8.8g/cm^3 となった。この値は、バルク Ag の値 10.5g/cm^3 ¹¹⁾ に比べて約 16% 小さい。なお、膜厚 24nm の Ag に対しては、ICP による Ag 薄膜重量の測定精度が低いため、密度を測定しなかった。Ag 薄膜は、塊状の表面形状であることから表面積が大きい上に密度が低いため、Ag 板に対して腐食され易い。

(2) 基礎試験結果

混合ガス環境に 11 時間曝露したその場測定型腐食センサの外観写真を図 5-6(a) に示す。コーティングを施した下半分の Ag 薄膜は、11 時間曝露後でも初期（図 5-6(b)）と同じ金属薄膜の色調を保持していることを確認した。コーティングを施した金属薄膜の色調を基準にして観察すると、膜厚 24 ～ 100nm の Ag 薄膜は腐食皮膜の色調（茶色または紫色）、一方 159nm の Ag 薄膜は金属の色調のままであることがわかる。このように腐食センサの目視観察から、Ag 薄膜の腐食皮膜厚さは 100 ～ 159nm の間にあ

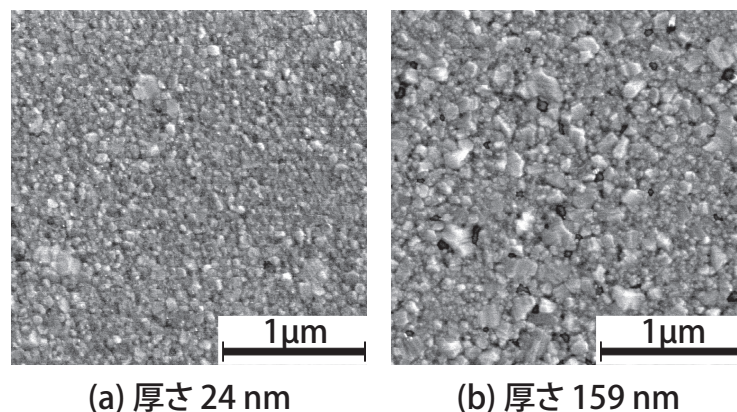


図5-5 初期におけるAg薄膜表面のSEM写真

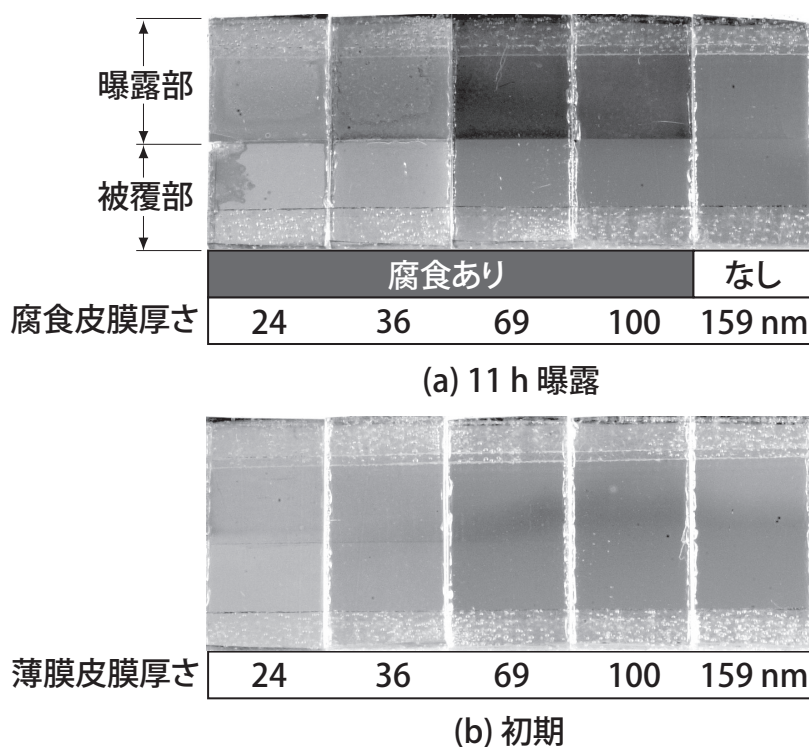


図5-6 混合ガス環境に曝露したその場測定型腐食センサの外観写真

ると測定できる．所定期間ごとに取り出したその場測定型腐食センサの目視測定結果をまとめて，混合ガス環境に曝露した Ag 薄膜の腐食皮膜厚さの経時的変化を図 5-7 に示す．実線はその場測定型腐食センサによる腐食皮膜厚さ，点線はカソード還元法による Ag 板試験片の腐食皮膜厚さに対する推定線を示す．Ag 薄膜及び Ag 板試験片の腐食皮膜厚さは，志賀らの報告¹²⁾と同様に直線則に従い増加した．ただし，Ag 皮膜の腐食皮膜厚さは，Ag 板試験片の腐食皮膜厚さに比べて約 20% 大きな値を示した．また，3 時間曝露した腐食センサの腐食皮膜厚さは，直線則（図中の実線）から外れて，過大な値

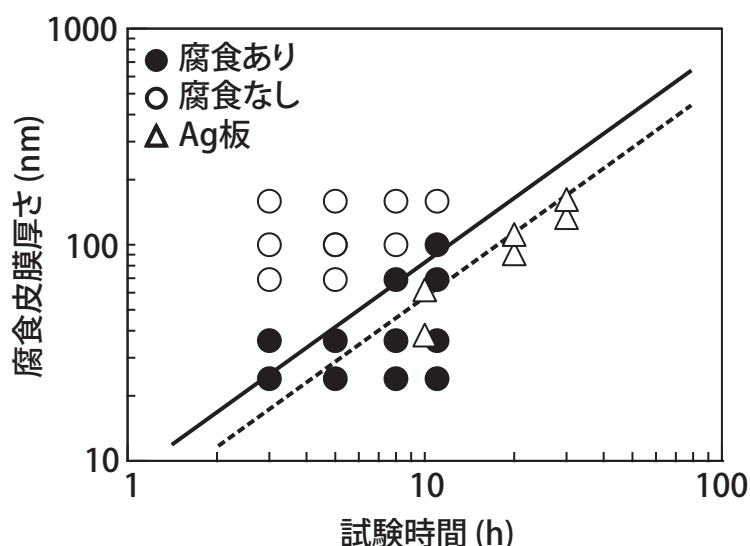


図5-7 混合ガス環境に曝露したその場測定型腐食センサ (Ag薄膜)の腐食皮膜厚さの経時的変化 (Ag板の腐食皮膜厚さはカソード還元法により測定)

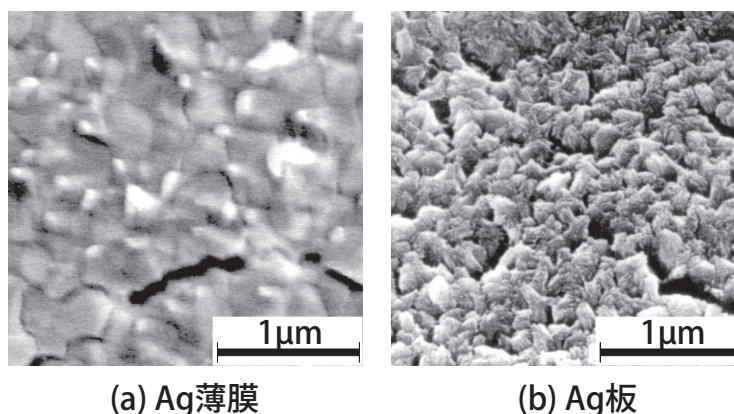


図5-8 混合ガス環境に曝露したAg試験片の表面に形成された腐食皮膜のSEM写真

(36nm) を示した。

混合ガス環境に曝露したその場測定型腐食センサの Ag 薄膜 (厚さ 159nm) 及び Ag 板試験片の表面に形成された腐食皮膜の SEM 写真を図 5-8 に示す。Ag 薄膜では全面に凹凸のある粒状の腐食皮膜が、さらにその腐食皮膜にき裂が観察された。159nm 以外の Ag 薄膜でも、その腐食皮膜は同じ表面形態を示した。Ag 板試験片では、Ag 薄膜と同様に凹凸のある粒状の腐食皮膜が、さらにその腐食皮膜にき裂が観察された。また、初期に形成された研磨痕は曝露後に観察されず、試験片表面に厚い腐食皮膜が形成されていることがわかった。なお、この腐食皮膜は、XRF分析より下地基板のガラス成分

Na, Mg, Al, Si, Caに加えてAg, Sが検出されたこと, Ag板試験片のカソード還元電位が Ag_2S の電位(-623mV vs. SHE)¹⁰⁾を示したことから, Ag_2S の単層膜であると同定した.

重工業プラントの計算機室に曝露した腐食センサを用いて, XRFS分析に基づく方法でAg薄膜の腐食皮膜厚さを測定した. 目視観察からAg薄膜の腐食量は100nmであったため, 本測定法は膜厚100nm, 159nmのAg薄膜にのみ適用した. XRFS分析による原子数濃度比は, 膜厚100nm, 159nmのAg薄膜に対してそれぞれ $2C_S/C_{Ag}=75.2\%$, 47.0% となった. これらの値を式(5-1)に代入すると, 膜厚100nm, 159nmのAg薄膜における腐食量は共に75nmとなった. 膜厚の異なるAg薄膜でも同一の腐食皮膜厚さを示したことからXRFS分析に基づく方法は標準物質なしに腐食皮膜厚さを精度良く測定できることを確認した.

(3) 設置環境の測定結果

重工業プラント(茨城県)の工程ごとに配置されている5箇所(工程A～E)の計算機室(制御装置を設置した部屋)において, その場測定型腐食センサによりAg薄膜の腐食皮膜厚さを目視測定した結果を図5-9に示す. ここで, 工程A～Dの計算機室の周囲環境では0.31～0.5ppm, 工程Eの計算機室の周囲環境では0.1ppm以下の H_2S ガスが検出された. 工程Eの計算機室に比べて H_2S ガス濃度が高い工程A～Dの計算機室で腐食皮膜厚さは大きな値を示しており, Agの腐食は H_2S ガス濃度と共に促

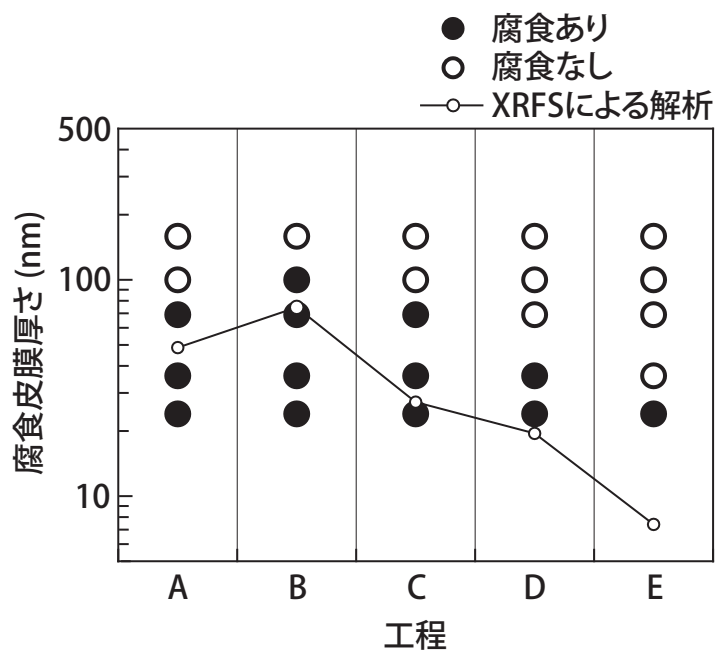


図5-9 重工業プラントの計算機室に曝露したその場測定型腐食センサ(Ag薄膜)の腐食皮膜厚さ(2ヶ月曝露)

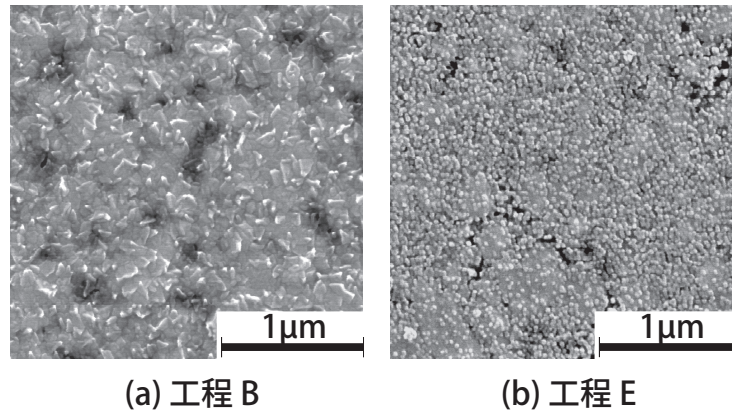


図5-10 重工業プラントの計算機室に曝露したその場測定型腐食センサ(Ag薄膜)のSEM写真(2ヶ月曝露)

進すること¹²⁾を確認した。また工程Dの計算機室環境は、予め腐食による障害が懸念されたため、気密度の向上とガス吸着フィルタ設置による環境改善が既に施されていた。腐食皮膜厚さの目視測定結果は工程A～Cの計算機室環境に比べて小さい値を示しており、環境改善の効果が現れていることを確認した。

XRFS分析に基づく方法で腐食皮膜厚さを測定した結果を図5-9に併記した。その測定結果を基準にすると、目視測定結果は同様の傾向を示した。ただし、腐食皮膜厚さが30nm以下であった工程C～Eの計算機室環境における目視測定結果は、過大な値を示した。

工程B、Eの計算機室に曝露した腐食センサ(Ag薄膜、膜厚159nm)のSEM写真を図5-10に示す。図5-9に示した腐食皮膜厚さに対応して、工程Eの計算機室環境では微細な粒状の腐食皮膜が、工程Bの計算機環境では数100nm径の凹凸のある厚い腐食皮膜が観察された。なお、工程Dの薄い腐食皮膜は工程Eの腐食皮膜と、また工程A、Cの厚い腐食皮膜は工程Bの腐食皮膜と類似した表面形態を示した。H₂Sガス濃度が高い環境では、微細な粒状の腐食皮膜が成長して、図5-8に示した混合ガス環境に曝露したAg薄膜と同様に凹凸のある厚い腐食皮膜が形成されたものと考えられる。Ag薄膜のXRFS分析では、共に下地基板のガラス成分Na, Mg, Al, Si, Caに加えてAg, Sが検出された。腐食皮膜はAg₂Sの単層膜であると同定した。

5.4.2 電気抵抗型腐食センサ

(1) 試作結果

試作した電気抵抗型腐食センサのAg薄膜電極の電気抵抗の寸法依存性を図5-11に

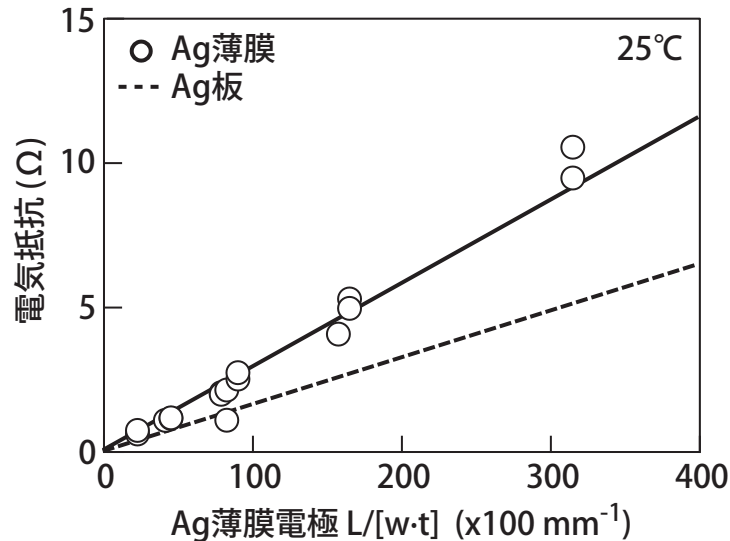


図5-11 電気抵抗型腐食センサ (Ag薄膜) の電気抵抗の寸法依存性

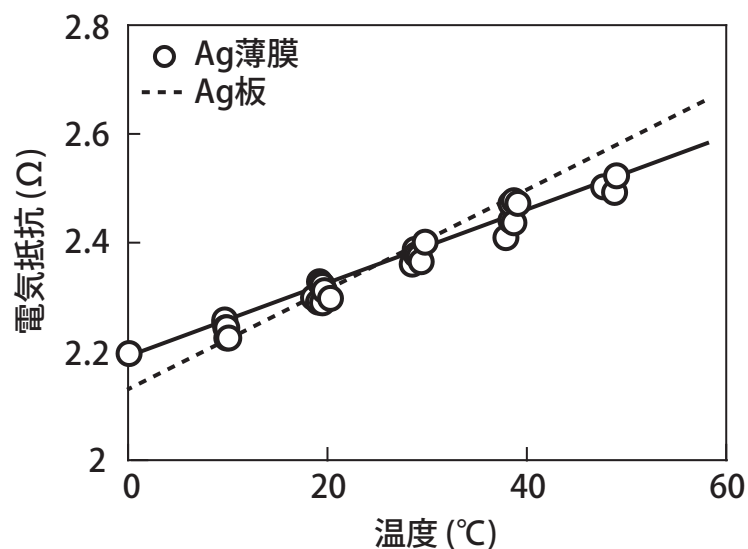


図5-12 電気抵抗型腐食センサ (Ag薄膜) の電気抵抗の温度依存性

示す。式 (5-2) に示したように、その電気抵抗は電極長さ / (幅×膜厚) に比例して増加した。図中の直線の傾きで表される Ag 薄膜電極の体積抵抗率は、 $3.2 \times 10^{-6} \Omega \text{ mm}$ であり、バルク Ag の値 $1.6 \times 10^{-6} \Omega \text{ mm}^{11)}$ に比べて約 2 倍大きい。これは、Ag 薄膜電極の密度が低いことに起因していると考えられる。また、Ag 薄膜電極 (膜厚 $t=267\text{nm}$, 長さ $L=11\text{mm}$, 幅 $w=0.5\text{mm}$) の電気抵抗の温度依存性を図 5-12 に示す。その電気抵抗は、温度に比例して増加した。図中の直線の傾きで表される Ag 薄膜の温度係数は $0.28\%/^{\circ}\text{C}$ (25°C 基準) であり、バルク Ag の値 $0.38\%/^{\circ}\text{C}^{11)}$ に比べて約 25% 小さい。

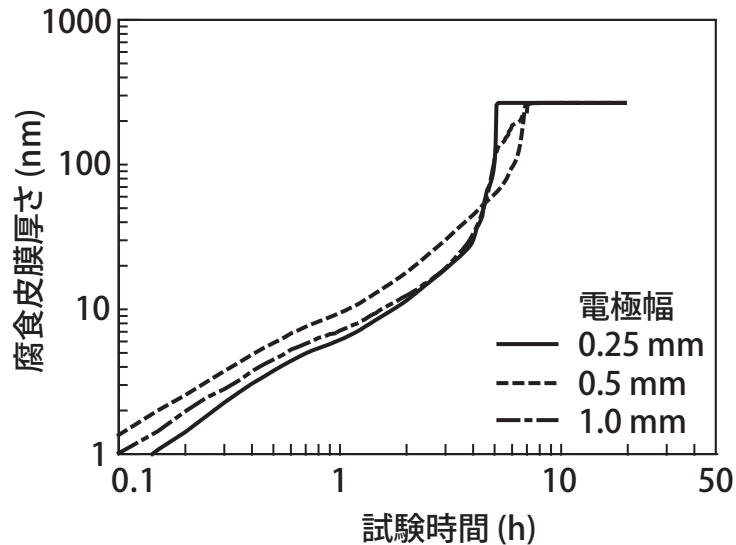


図5-13 混合ガス環境に曝露した電気抵抗型腐食センサ (Ag薄膜)の腐食皮膜厚さの経時的変化

(2) 基礎試験結果

混合ガス環境に曝露した3種類の電気抵抗式腐食センサ (Ag 薄膜, 膜厚 $t=267\text{nm}$, 長さ $L=11\text{mm}$, 幅 $w=0.25, 0.5, 1.0\text{mm}$, 各2個)の腐食皮膜厚さの経時的変化を図5-13に示す. その腐食皮膜厚さは, 電極の幅寸法に依存せず, 直線則に従い増加した. ただし, 腐食皮膜厚さは, 30nm を超えた付近から, 直線則から外れて過大な値を示した. また, 同じ幅のAg 薄膜電極では約30%, 異なる幅のAg 薄膜電極では約60%の腐食皮膜厚さのばらつきを生じた

(3) 設置環境の測定結果

電子計算機を設置した一般の事務所において, 電気抵抗式腐食センサによるAg 薄膜の腐食皮膜厚さを測定した結果を図5-14に, その環境の温湿度を測定した結果を図5-15に示す. Ag 薄膜の腐食皮膜厚さは, 直線則に従い増加し, 屋内環境の測定結果とほぼ一致した¹³⁾. 専用の計算機室に曝露したAg 板試験片の腐食皮膜厚さを図5-14に併記した. 一般の事務所環境は, 専用の計算機室環境に比べて腐食性が高いことを確認した.

今回測定した一般の事務所では, 空調機の運転と停止により温湿度が変動しており, 温度は $20 \sim 35^{\circ}\text{C}$, 相対湿度は $20 \sim 60\% \text{RH}$ であった. 図5-14で示したAg 薄膜の腐食皮膜厚さの変動ピークは, 図5-15で示した温度に対応して約24時間周期であり, 温度変化が変動の原因と考えられる. そこで, 温度係数と温度の測定値を用いて, Ag 薄膜電極の電気抵抗の測定値を補正して求めた腐食皮膜厚さを図5-14に併記した. 測

定値の変動幅は、温度補正により減少することを確認した。腐食皮膜厚さに対する他の変動要因としては、相対湿度の影響が考えられる。

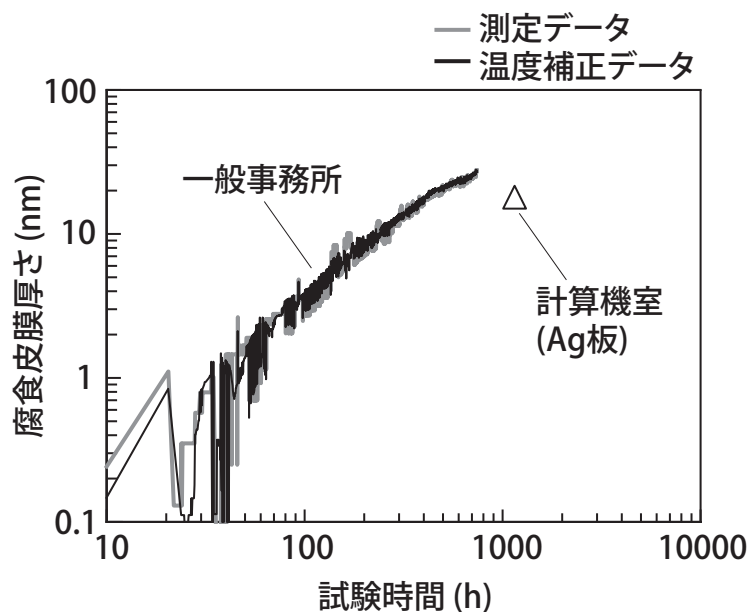


図5-14 一般事務所環境に曝露した電気抵抗型腐食センサ (Ag薄膜) の腐食厚さの経時的変化 (Ag板の腐食皮膜厚さはカソード還元法により測定)

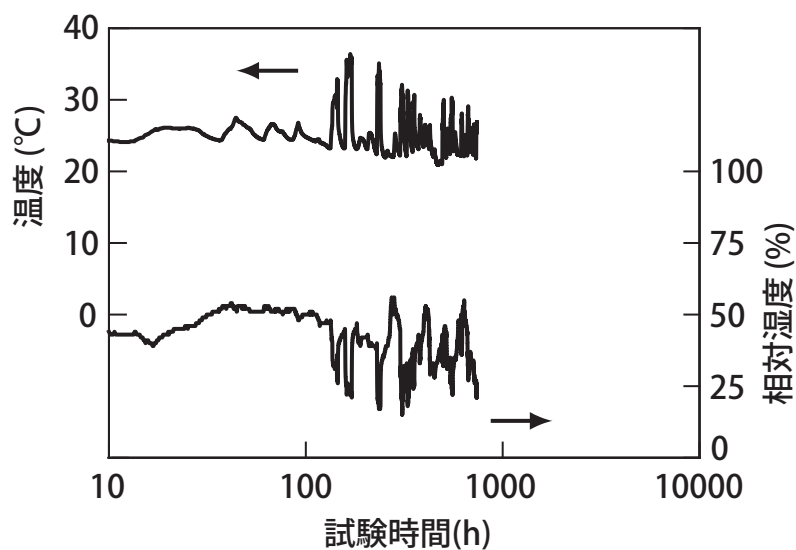


図5-15 一般事務所環境の温度と相対湿度の経時的変化

5.5 考察

5.5.1 その場測定型腐食センサ

混合ガス環境、重工業プラントの計算機室環境、電子計算機を設置した一般の事務所環境では、Ag 薄膜は Ag_2S のみを形成する。この Ag_2S 腐食皮膜は保護性が低く、その腐食皮膜厚さは直線則に従い増加した。したがって、Ag 薄膜は Ag 板試験片と同様の腐食挙動を示すことが確認できた。ただし、Ag 薄膜は、Ag 板に比べて表面積が大きく密度が低いことに起因して、その腐食は約 20% 進行した。その場測定型腐食センサの Ag 薄膜と Ag 板試験片の腐食皮膜厚さを比較する場合、その分の補正が必要となる。

さらに、その場測定型腐食センサによる腐食皮膜厚さの目視測定では、腐食皮膜が透明基板の界面まで到達していなくても腐食皮膜の色が透過して観察される。混合ガス環境に曝露した腐食センサによる測定結果では、24 ～ 36nm の腐食皮膜厚さを過大評価する傾向が認められた。また、重工業プラントの計算機室に曝露した腐食センサの測定結果では、XRFS 分析に基づく方法で測定した値を基準にして厚さ 30nm 以下の腐食皮膜を最大 69nm の腐食皮膜として過大評価した。

その場測定型腐食センサは、曝露期間で厚さ 30nm 以上の腐食皮膜が形成される環境、すなわち比較的腐食性の強い環境を測定する場合に適している。さらに、XRFS 分析による方法を併用することにより、腐食皮膜厚さを精度良く測定できる。

5.5.2 電気抵抗型腐食センサ

電気抵抗型腐食センサは、Ag 薄膜からなる電極を採用している。したがって、電気抵抗型腐食センサの Ag 薄膜と Ag 板試験片の腐食皮膜厚さを比較する場合、その場測定型腐食センサと同様に補正が必要となる。

また、電気抵抗型腐食センサによる Ag 薄膜電極の腐食皮膜厚さの測定にあたっては、式 (5-3) で示した R_1 (曝露後の金属薄膜の抵抗値) を R_0 (初期における金属薄膜の抵抗値) と同じく 25℃での電気抵抗に温度補正する必要がある。なお、体積抵抗率は、曝露前後で変化しないため、測定結果に影響を及ぼさない。

電気抵抗型腐食センサで測定される腐食皮膜厚さは、原理的に薄膜電極の形状によらず同じ値をとる。しかしながら試作した Ag 薄膜電極では、図 5-13 に示したように約 60% の腐食皮膜厚さのばらつきを生じた。これは、スパッタ薄膜の膜質及び寸法ばらつきによるものと考えられる。腐食センサの実用化にあたっては、成膜工程の管理及び薄膜の検査が課題に挙げられる。

また、いずれの電極寸法の場合でも 30nm 以上で腐食皮膜厚さが直線則から外れて過

大な値を示した。混合ガス試験環境の湿度は 75%RH であり、この環境において清浄な Ag 薄膜電極の表面には吸着水分子が島状に形成されている¹⁴⁾。この島状に形成された吸着水分子下の Ag 薄膜電極が局部的に腐食したことにより、電気抵抗値が増大したと考えられる。局部腐食の影響は、試作した電極幅の寸法範囲では同程度である。さらに電極幅を広げればこの影響は低減され、電気抵抗型腐食センサで 30nm 以上の腐食皮膜厚さの測定が可能になると考えられる。

今回試作した電気抵抗型腐食センサは、厚さ 30nm 以下の腐食皮膜が形成される環境、すなわち比較的腐食性の弱い環境を測定するのに適している。実環境では温度変動があるため、温度補正した電気抵抗値を用いて腐食皮膜厚さを算出する必要がある。

5.5.3 腐食センサの適用

今回試作したその場測定型腐食センサ及び電気抵抗型腐食センサはいずれも計算機の設置環境を評価できることを確認した。ただし、温湿度、腐食性ガス、塵埃など電子部品に対する腐食要因は、屋外の自然条件（日照、通風、降雨など）に加えて、屋内の周囲条件（人の出入り、装置の起動停止など）に依存する。このため、計算機の設置環境の評価では、腐食センサによる腐食量が測定時期と共に、測定位置により変動することがある⁶⁾。測定時期のばらつきは、その場測定型センサでは長期間曝露することで低減でき、また電気抵抗型センサでは単位時間あたりの腐食量からそれを評価できる。一方、測定位置のばらつきは、複数のセンサを用いて腐食量の分布を評価する必要がある。この場合、腐食性の傾向を把握することが目的であり、多数の箇所でも腐食量を同時に測定できるその場測定型センサが有効である。さらに、腐食性の弱い箇所に対しては、定量性の良い電気抵抗型腐食センサが有効である。

以上より、その場測定型腐食センサ及び電気抵抗型腐食センサを併用することにより、計算機の設置環境の腐食性を評価するシステムを構築することができる。

5.6 まとめ

事務所に設置される空冷計算機に対して、腐食性の強い環境において金属の腐食量を定量化するための測定技術を確立した。これにより、設置環境の腐食性を評価する腐食センサを開発した。以下、本章で検討した結果を述べる。

- (1) 腐食していない金属薄膜とその腐食皮膜との色調が異なることを利用して金属薄膜の腐食皮膜厚さを測定するその場測定型腐食センサ、腐食による電極形状の変化を電気抵抗の変化として測定して金属薄膜の腐食皮膜厚さを算出する電気抵抗式腐食セ

ンサを開発し、Ag 薄膜からなる腐食センサを試作した。

- (2) 試作した腐食センサの Ag 薄膜では、腐食皮膜厚さを補正して Ag 板試験片と整合性を取ることににより、Ag の腐食皮膜厚さを精度良く測定できることを明らかにした。
- (3) その場測定型腐食センサを重工業プラントの計算機室に曝露して、腐食性ガスの発生し易い工程の環境を定量評価できた。また、電気抵抗型腐食センサを一般の事務所に曝露して、一般の事務所環境は専用の計算機室に比べて腐食性が強いことを定量評価できた。試作した腐食センサが大型計算機の設置環境の腐食性を長期にわたり測定できることを明らかにした。
- (4) その場測定型腐食センサは厚さ 30nm 以上の腐食皮膜が形成される比較的腐食性の強い環境、電気抵抗型腐食センサはそれ以下の比較的腐食性の弱い環境を測定するのに適している。

5.7 参考文献

- 1) 石川雄一, 尾崎敏範, 日本材料学会腐食防食部門委員会第 200 回例会資料, 28 (1997).
- 2) JEIDA-63-2000, “Standard for Operating Conditions of Industrial Computer • Control System (Jpn.)”, Japan Electronic Industry Development Association (2000).
- 3) ISA-S71.04-1985, “Environmental Condition for Process Measurement and Control Systems, Airborne Contaminants”, the Instrument Society of America (1986).
- 4) CEI/IEC 654-4-1987, “Operating Conditions for Industrial-Process Measurement and Control Equipment Part 4, Corrosive and Erosive Influences”, International Electrotechnical Commission (1987).
- 5) T. Iikawa, Y. Udo and E. Nakajima, Corrosion Science, 35, 735 (1993).
- 6) M. Watanabe, N. Aoki, K. Ikeda, Electrochemical Society Proceeding, 99-29, 75 (1999).
- 7) Ed. by JSCE, “Corrosion of Electronic and Magnetic Materials (Jpn.)”, Japanese Standard Association, 25 (1993).
- 8) 澤山信輝, プラントエンジニア 2 月号, 64 (1995).
- 9) M. Kishimoto, Proc. 9th International Conference on Electric Contact Phenomena, 377 (1978).

- 10) S. J. Krumbein, B. Newell and V. Pascucci, Journal of Testing and Evaluation, 17, 357 (1989).
- 11) 国立天文台編:“理科年表”,第 77 冊,丸善 (2003).
- 12) 志賀章二,柴田宣行,須田英男,松田晃,古河電工時報, 76, 93 (1985).
- 13) 平本拙,秋本昌子,田中美和子,野見山敦子,日本材料学会腐食防食部門委員会研究集会資料, 46, 1 (1997).
- 14) S. Ookido and Y. Ishikawa, Boshoku Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 47, 173 (1998).

第 6 章 実業化の歩み

6.1 本研究に基づく実業化例

大型計算機における信頼性の向上，開発期間の短縮，コストの低減を実現するために，液冷方式計算機から下位の空冷方式計算機に対して共通化できる冷却構造を確立することが必要となった．そこで大型計算機の冷却方式として，水冷ジャケットを空冷フィンに置き換えることにより空冷計算機にも適用できる間接水冷方式を採用した．

1990 年に製品化した大型計算機 M880 では，第 2 章で報告したイオン交換器で冷却水の電気伝導度を管理したイオン交換系冷却システム及び冷却水の水質管理方法を採用した．この管理方法を用いて定期的にメンテナンスを行うことにより，計算機が耐用年数（10 年）にわたり問題なく稼動することを実証した．なお大型計算機 M880 は日刊工業新聞社選定 1990 年の十大新製品賞を受賞した．

1995 年に製品化した大型計算機 MP5800 では，高速化のため高効率冷却技術の実現と CMOS LSI チップを搭載した低価格機種に対抗するために低コスト化が課題となった．M880 大型計算機で開発した技術の延長線上に新たな技術を積み重ねることにより上記の課題の解決を図った．その新たな技術の一つとして，大型計算機 MP5800 では LSI チップの高発熱化に対して，水冷ジャケットに流す冷却水の高流速化により冷却性能を向上させる方法を採用した．さらに，第 2 章で報告した高流速環境での耐食性に優れたインヒビタ系（銅に対するインヒビタであるベンゾトリアゾールを添加した系）冷却システム及び新たな冷却水の水質管理方法を採用した．この管理方法を用いて定期的にメンテナンスを行うことにより，この計算機が耐用年数（10 年）にわたり問題なく稼動することを実証した．なお大型計算機 MP5800 は，超高速で高信頼計算機として評価され，日刊工業新聞社選定 1995 年の十大新製品賞，Information Week 誌の The Most Important Products of 1995 に選ばれた．また MP5800 に搭載した水冷ジャケットを含む冷却モジュールに対して第 29 回（平成 8 年度）市村産業章本賞を受賞した．

さらに，1999 年に製品化した機種 MP6000 でも，MP588 と同様のインヒビタ系冷却システム及び冷却水の水質管理方法を採用した．

PC（パーソナルコンピュータ）は，第 1 章で示したように高速化に伴い LSI チップの発熱量が著しく増大した．特に高性能・高発熱 LSI チップを搭載したノート PC では，LSI チップの冷却用の空冷ファンによる騒音が無視できないほど大きな値になった．そ

こで騒音レベルを大幅に低減した静音 PC として、世界初の水冷ノート型 PC を 2002 年に製品化した。これは、上述の水冷システムで培った腐食評価及び腐食抑制技術に基づいて開発したものである。

6.2 今後の実業化計画

サーバは 24 時間連続稼動で耐用年数も 5 ～ 10 年と大型計算機並みの信頼性が要求されている。間接水冷方式を採用した場合に計算機内部に冷却構造を組み込むため、その冷却構造を保守管理することは難しい。そこでサーバ用の間接水冷システムとして、第 2 章で報告した 10 年間メンテナンスフリーであるイオン交換－インヒビタ共存系の冷却システムが適用可能であり、実用化を進めている。

大型計算機は、運用経費を削減するために現在では管理していない環境に設置されることがある。またサーバや PC は、一般事務所など腐食性の強い環境に設置されている。種々の環境に設置される計算機の耐食性を確保するために、設置環境の腐食性を把握し、腐食損傷を予測して防食対策を施す必要がある。その対策の一環として、計算機の設置環境の腐食性を測定する腐食センサの実用化を進めている。

第7章 総 括

7.1 序論

本論文を構成する一連の研究は、間接水冷計算機、直接液冷計算機及び空冷計算機の腐食評価と腐食抑制技術に関するものである。これらの研究では、計算機の腐食に関する主要課題を網羅して、各課題について解決方法を明らかにした。本章では、本論文で述べた各章の研究成果について総括する。

7.2 銅製水冷ジャケットの腐食評価と腐食抑制技術（第2章）

7.2.1 銅製水冷ジャケットの腐食評価

耐エロージョン・コロージョンの対策として、腐食性の弱い環境であるイオン交換器で電気伝導度を管理したイオン交換系及びベンゾトリアゾール(銅に対するインヒビタ)を添加したインヒビタ系、さらに実機で想定される冷却水の水質が経時的劣化(電気伝導度の上昇)した非管理系における銅の腐食挙動について検討した。冷却水に腐食性の弱い純水及びインヒビタを添加した純水を用いることにより、銅のエロージョン・コロージョンに対する限界流速は4m/s以上(非管理系では1m/s)になることを明らかにした。耐用年数(10年)後における水冷ジャケットの腐食深さは、流速4m/sのイオン交換系では4mm、インヒビタ系では0.04mm、非管理系では480mmとなった。水冷ジャケットとして800mm厚の銅板を用いた場合、イオン交換系及びインヒビタ系では、腐食深さは板厚に比べて1/100以下であり、水冷ジャケットの耐食性は確保されることを明らかにした。一方、非管理系では、腐食深さは480mmとなり、水冷ジャケットの腐食による障害が発生する恐れがあった。水冷ジャケットの耐食性を確保するためには、冷却水の水質管理が不可欠であることを明らかにした。さらに、冷却水の水質管理基準を下記のように設定した。

7.2.2 銅製水冷ジャケットの腐食抑制技術

水冷ジャケットの長期耐食性を確保するために、イオン交換器で電気伝導度を管理したイオン交換系及びベンゾトリアゾールを添加したインヒビタ系における水質管理方法について検討した。イオン交換系では、イオン交換樹脂の交換容量の低下と樹脂製ホースから冷却水中への腐食性イオンの溶出を考慮したイオン交換器の寿命推定法を確立した。イオン交換器が機能しなくなり冷却水の水質が劣化し始める4年ごとに、イオン

交換樹脂（樹脂量 1L）を交換する必要があることを明らかにした。またインヒビタ系では、ベンゾトリアゾール濃度の経時的低下と腐食に対する有効ベンゾトリアゾール濃度（10mg/L）を考慮してインヒビタの寿命推定法を確立した。ベンゾトリアゾールが消費され冷却水の水質が劣化し始める 2 年ごとに、ベンゾトリアゾールを追加補給する必要があることを明らかにした。第 6 章で述べたように、イオン交換系、及びインヒビタ系の腐食抑制技術を採用した間接水冷大型計算機を製品化し、その後定期的にメンテナンスを行うことにより 10 年間問題なく稼動することを実証した。

7.3 銅配線及びポリイミド絶縁膜の腐食評価と腐食抑制技術（第 3 章）

7.3.1 銅配線及びポリイミド絶縁膜の腐食評価

100℃以下のフッ素系不活性冷媒環境では腐食性の分解生成物を発生せず、銅腐食は溶存水分及び酸素により進行することを明らかにした。液温 85℃以下の環境では大気腐食と同様に湿食が進行し、100℃の環境ではさらに乾食の進行により腐食が進行した。特に水分量が 8 mg/kg 以上になると水蒸気の影響で腐食は著しく進行することを明らかにした。ポリイミドは、ポリイミドの膨潤及びポリイミドとアルミナとの離強度の低下は、フッ素系不活性冷媒自体ではなく、冷媒中の微量溶存水分に依存することを明らかにした。

7.3.2 銅配線及びポリイミド絶縁膜の腐食抑制技術

フッ素系不活性冷媒中での銅の腐食、ポリイミドの劣化を抑制するためには、溶存水分を除去することが有効であり、吸水材としては活性アルミナ、シリカゲルに比べて高吸水性樹脂が吸水能力に優れていることを明らかにした。

7.4 電気接点部品の腐食評価と腐食試験条件の適正化（第 4 章）

電気接点部品としてコネクタ及びリレーの接触抵抗及び腐食面積率は、二重指数型最大値分布に従うことを明らかにし、腐食損傷の最大値を極値統計により推定する方法を確立した。実機計算機の回収品と混合ガス試験品の腐食損傷を極値統計を用いて比較評価した。設置サイトでの 10 年間の腐食損傷を加速評価するためには、現状の混合ガス腐食試験（NO₂: 1.0 ppm, SO₂: 1.0 ppm, H₂S: 0.5 ppm, 35℃, 70%RH）の曝露時間は 10 時間が適正であることを明らかにした。本試験条件を採用することにより、試験時間の短縮と共に、電気接点部品のめっき薄肉化によるコスト低減に貢献できることを明らかにした。

7.5 設置環境の腐食性を評価する腐食センサの開発（第 5 章）

本研究では、計算機の設置環境の腐食性を金属の腐食量により評価する方法に注目して、機器分析を必要としないその場測定型腐食センサ、及び低コストで簡単な測定系からなる連続測定が可能な電気抵抗型腐食センサを開発した。すなわち、腐食していない金属薄膜とその腐食皮膜との色調が異なることを利用して金属薄膜の腐食厚さを測定するその場測定型腐食センサ、及び導電性のある金属薄膜の腐食減肉を電気抵抗の変化として測定して金属薄膜の腐食厚さを算出する電気抵抗式腐食センサを開発した。

7.6 実業化の歩み（第 6 章）

1990 年に製品化した大型計算機 M880 は、第 2 章で報告した水冷ジャケットの腐食寿命予測結果に基づき、イオン交換器で電気伝導度を管理したイオン交換系冷却装置及び冷却水の水質管理基準を採用した。大型計算機 M880 は日刊工業新聞社選定 1990 年の十大新製品賞を受賞した。

1995 年に製品化した大型計算機 MP5800 は、冷却水の高流速化により水冷システムの冷却性能を向上させるため、第 2 章で報告した高流速環境での水冷ジャケットの腐食寿命予測結果に基づき、ベンゾトリアゾール（銅に対するインヒビタ）を添加した耐食性に優れたインヒビタ系冷却装置及び新たな冷却水の水質管理基準を採用した。なお大型計算機 MP5800 は、超高速で高信頼計算機として評価され、日刊工業新聞社選定 1995 年の十大新製品賞、Information Week 誌の The Most Important Products of 1995 に選ばれた。また MP5800 に搭載した水冷ジャケットを含む冷却モジュールに対して第 29 回（平成 8 年度）市村産業章本賞を受賞した。

さらに 1999 年に製品化した大型計算機 MP6000 でもインヒビタ系冷却装置を採用した。いずれの計算機でも、所定の期間ごとにイオン交換器を交換またはインヒビタを追加補充することにより、耐用年数（10 年）にわたり問題なく稼動したことを確認した。

PC（パーソナルコンピュータ）は、高速化に伴い LSI チップの発熱量が著しく増大したため、LSI チップの冷却用の空冷ファンによる騒音が無視できないほど大きな値になった。そこで騒音レベルを大幅に低減した静音 PC として、世界初の水冷ノート型 PC を 2002 年に製品化した。これは、上述の水冷システムで培った腐食評価及び腐食抑制技術に基づいて開発したものである。

研究業績

本研究に関連した業績

(1) 筆頭論文

- 1) 南谷林太郎, 初田俊雄, 轟原ひろみ, 笠井憲一, 材料, 48, 392 (1999)
- 2) 南谷林太郎, 初田俊雄, 高橋研二, 笠井憲一, 材料, 49, 204 (2000).
- 3) 南谷林太郎, 初田俊雄, 保川彰夫, 材料, 49, 1338 (2000).
- 4) 南谷林太郎, 初田俊雄, 笠井憲一, 材料と環境, 50, 231 (2001).
- 5) 南谷林太郎, 笠井憲一, 材料と環境, 投稿中 (受理) .
- 6) 南谷林太郎, 天沼武宏, 松井清, 材料と環境, 投稿中 (受理) .

(2) 講演

- 1) 南谷林太郎, 笠井憲一, 第 36 回腐食防食討論会講演集 .113 (1989).
- 2) 南谷林太郎, 笠井憲一, 第 42 回腐食防食討論会講演集, 31 (1995).
- 3) 南谷林太郎, 材料学会腐食防食部門委員会 209 回例会資料, 45 (1999).
- 4) R. Minamitani, T. Hatsuda, K. Kasai, The Electrochemical Society 197th Meeting, 197 (2000).
- 5) 南谷林太郎, 松井清, 新俊之, 第 47 回材料と環境討論会講演集, 43 (2000).
- 6) 南谷林太郎, 青野輝行, 材料と環境 2001 講演集, 351 (2001).
- 7) 南谷林太郎, 青野輝行, 第 48 回材料と環境討論会講演集, 87 (2001).
- 8) 南谷林太郎, 材料と環境 2002 講演集 (2002).
- 9) R. Minamitani, The Electrochemical Society 203th Meeting, 240(2002).
- 10) 南谷林太郎, 材料学会腐食防食部門委員会第 236 回例会資料, 13 (2004).
- 11) 南谷林太郎, 材料学会腐食防食部門委員会第 243 回例会資料, 26 (2005).

(3) 連名論文

- 1) 南谷林太郎, 初田俊雄, 轟原ひろみ, 笠井憲一, 材料, 48, 392 (1999)
- 2) 南谷林太郎, 初田俊雄, 高橋研二, 笠井憲一, 材料, 49, 204 (2000).
- 3) 南谷林太郎, 初田俊雄, 保川彰夫, 材料, 49, 1338 (2000).
- 4) 南谷林太郎, 初田俊雄, 笠井憲一, 材料と環境, 50, 231 (2001).
- 5) 南谷林太郎, 笠井憲一, 材料と環境, 投稿中 (受理) .
- 6) 南谷林太郎, 天沼武宏, 松井清, 材料と環境, 投稿中 (受理) .

(4) 連名講演

- 1) 轟原ひろみ, 南谷林太郎, 初田俊雄, 笠井憲一, 第 40 回腐食防食討論会, 515 (1993).

その他の業績

(1) 論文

- 1) 南谷林太郎, 初田俊雄, 笠井憲一, 材料と環境, 43, 385 (1994).
- 2) 南谷林太郎, 小町谷昌宏, 保川彰夫, 渡辺静久, 電気学会論文誌 E, 119, 2, 60 (1999).
- 3) 南谷林太郎, 保川彰夫, 小町谷昌宏, 渡辺静久, 機械学会論文集 A, 66-652, 2261 (2000).
- 4) 南谷林太郎, 松下伸二, 材料, 53, 213 (2004).

(2) 解説

- 1) 南谷林太郎, 電気化学および工業物理化学, 73, 164 (2005).

(3) 講演

- 1) 南谷林太郎, 初田俊雄, 笠井憲一, 第 38 回腐食防食討論会講演集, 85 (1991).
- 2) 南谷林太郎, 初田俊雄, 笠井憲一, 腐食防食 '92 講演集, 191 (1992).
- 3) 南谷林太郎他 3 名, 機械学会関東支部・精密工学会共催茨城講演会, 25 (1998).
- 4) 南谷林太郎, 石川雄一, 材料と環境 2000 講演集, 179 (2000).
- 5) 南谷林太郎, 第 28 回コロージョン・セミナー, 66, (2001).
- 6) 南谷林太郎, 第 30 回コロージョン・セミナー (2003).
- 7) 南谷林太郎, 第 33 回技術セミナー資料, 41 (2003).
- 8) 南谷林太郎, 石川雄一, 第 50 回材料と環境討論会講演集, 101 (2003).
- 9) 南谷林太郎, 第 31 回コロージョン・セミナー, 73, (2004).

(4) 連名論文

- 1) 初田俊雄, 南谷林太郎, 機械学会論文集 A, 66-648, 1561 (2000).
- 2) 初田俊雄, 南谷林太郎, 機械学会論文集 A, 66-651, 2068 (2000).
- 3) T. Hatsuda, R. Minamitani, JSME International Journal, Series A, 45, 420 (2000).
- 4) M. Komachiya, R. Minamitani, APPLIED OPTICS, 38, 2767 (1999).

(5) 連名講演

- 1) 河田幸三, 宮本岩男, 南谷林太郎, 赤見昇, 小林良一, 航空宇宙材料シンポジウム講演集 (第 15 回), 1 (1985).

- 2) 河田幸三, 宮本岩男, 南谷林太郎, 第 27 回構造強度に関する講演会講演集, 126 (1985).
- 3) 河田幸三, 宮本岩男, 南谷林太郎, 第 5 回固体衝撃工学シンポジウム講演集, 1 (1985).
- 4) 河田幸三, 宮本岩男, 南谷林太郎, 航空宇宙材料シンポジウム講演集 (第 16 回), 1 (1985).
- 5) K. Kawata, I. Miyamoto, R. Minamitani, Proc. of the Inter. Symp. on Intense Dynamic Loading and Its Effects, 454 (1986).
- 6) H. Doi, K. Kawano, R. Minamitani, T. Hatuda, 42th Electronic Components and Technology, 167 (1992).
- 7) 初田俊雄, 南谷林太郎, 日本機械学会 2000 年度年次大会 (2000).
- 8) T. Hatsuda, R. Minamitani, Int. Sym. on Electronic Materials and Packaging 2000 (2000).
- 9) Y. Ishikawa, T. Ozaki, R. Minamitani, 2001 International Symposium on Advanced Engineering.
- 10) 山田豊, 南谷林太郎, 第 29 回コロージョン・セミナー, 68, (2002).

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始変わらぬ懇切な御教示と御鞭撻を賜りました早稲田大学大学院理工学研究科 環境資源及材料理工学専攻 物質材料理工学専門分野 酒井潤一教授に、謹んで深甚なる感謝の意を表します。また、本論文の御審査にあたり、懇篤なる御指導と御助言を賜った不破章雄教授、伊藤公久教授、横浜国立大学留学生センター 石川雄一教授、および早稲田大学 大学院理工学研究科 環境資源及材料理工学専攻 物質材料理工学専門分野の諸先生方に厚く御礼申し上げます。

本研究は、著者が日立製作所機械研究所において長年行ってきた研究を纏めたものであり、本研究を実施するにあたり、研究環境を整えて頂きました日立製作所機械研究所 福本英士所長、北野誠主管研究長、第三部 斉藤直人部長、永田達也主管研究員、第三部先端実装研究室 清水浩也室長および日立製作所機械研究所の関係各位に厚く御礼申し上げます。

本研究を行う過程で直接的な御指導を頂いた、初田俊雄氏（元日立製作所機械研究所 主管研究員）、日立製作所 情報・通信グループ 小林二三幸技師長、日立製作所エンタープライズサーバ事業部 笠井憲一事業主管、品質保証本部 頭士鎮夫本部長、技術開発本部 根津利忠担当本部長、テクノロジー開発部 郷博部長、要素技術開発部 松下伸二部長、出居昭男担当部長、品質保証部 松井清主任技師、日立製作所総合教育センタ技術研修所 渡辺裕シニアプランニングマネージャ（元エンタープライズサーバ事業部テクノロジー開発部 部長）、日立国際電気技術推進本部 大黒崇弘技師長（元日立製作所エンタープライズサーバ事業部テクノロジー開発部 副技師長）、林田哲哉氏（元日立製作所デバイス開発センタ実装設計部 部長）、日立製作所情報制御システム事業部生産エンジニアリング部 渡辺裕部長、天沼武宏技師、青野輝行氏（元日立製作所情報制御システム事業部技師）、日立製作所オートモティブシステムグループ第一事業本部 EMS 事業部 第二電子設計部 保川彰夫主任技師（元日立製作所機械研究所 主任研究員）に厚く御礼申し上げます。

また、本研究の実験および解析を行う過程で終始御協力を頂いた、日立製作所機械研究所第三部島津ひろみ研究員、宗本由香氏（元日立製作所機械研究所第三部 研究員）、住友 3M 化学製品事業部、日立協和エンジニアリング 工業試験分析センタの関係各位に厚く御礼申し上げます。